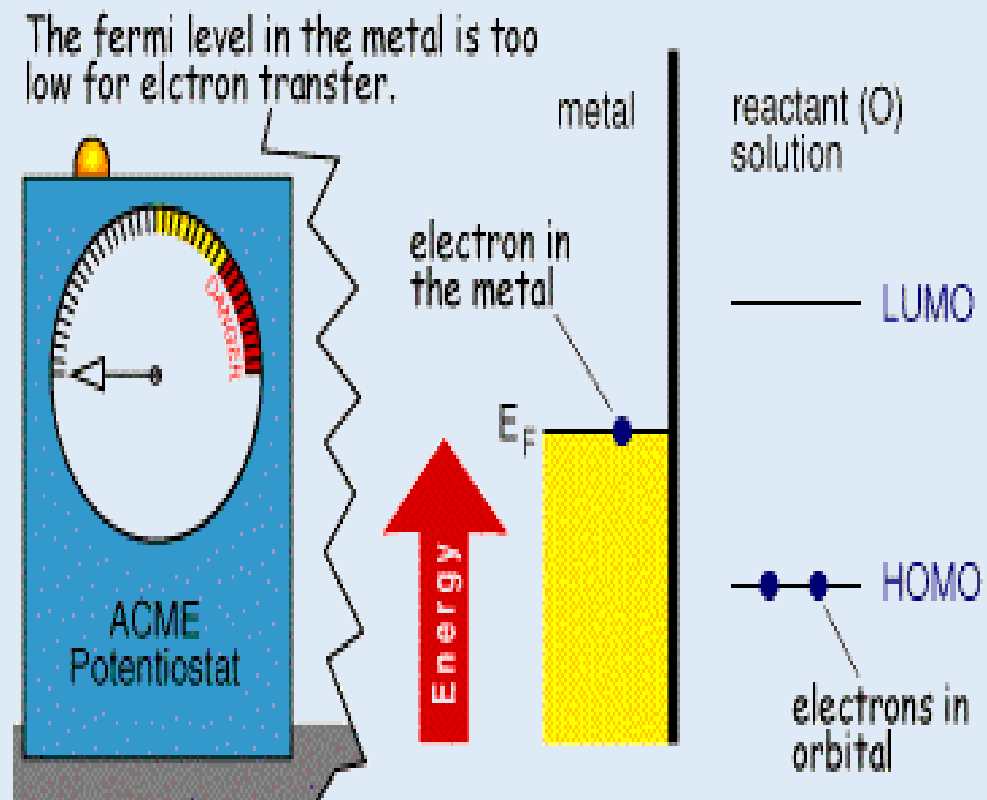
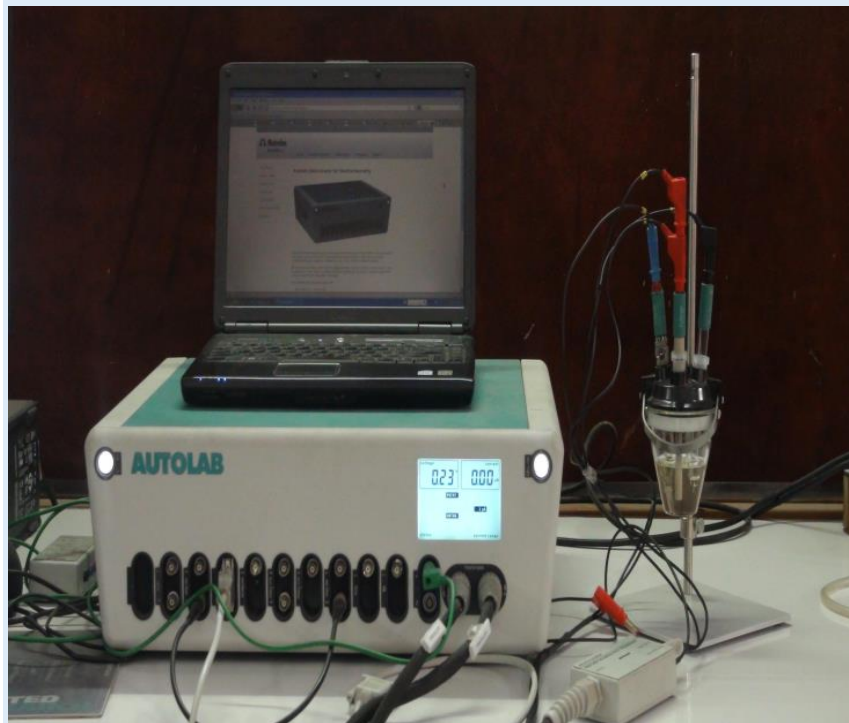


# Развој на теорија на волтаметриски методи за дизајнирање на сензори

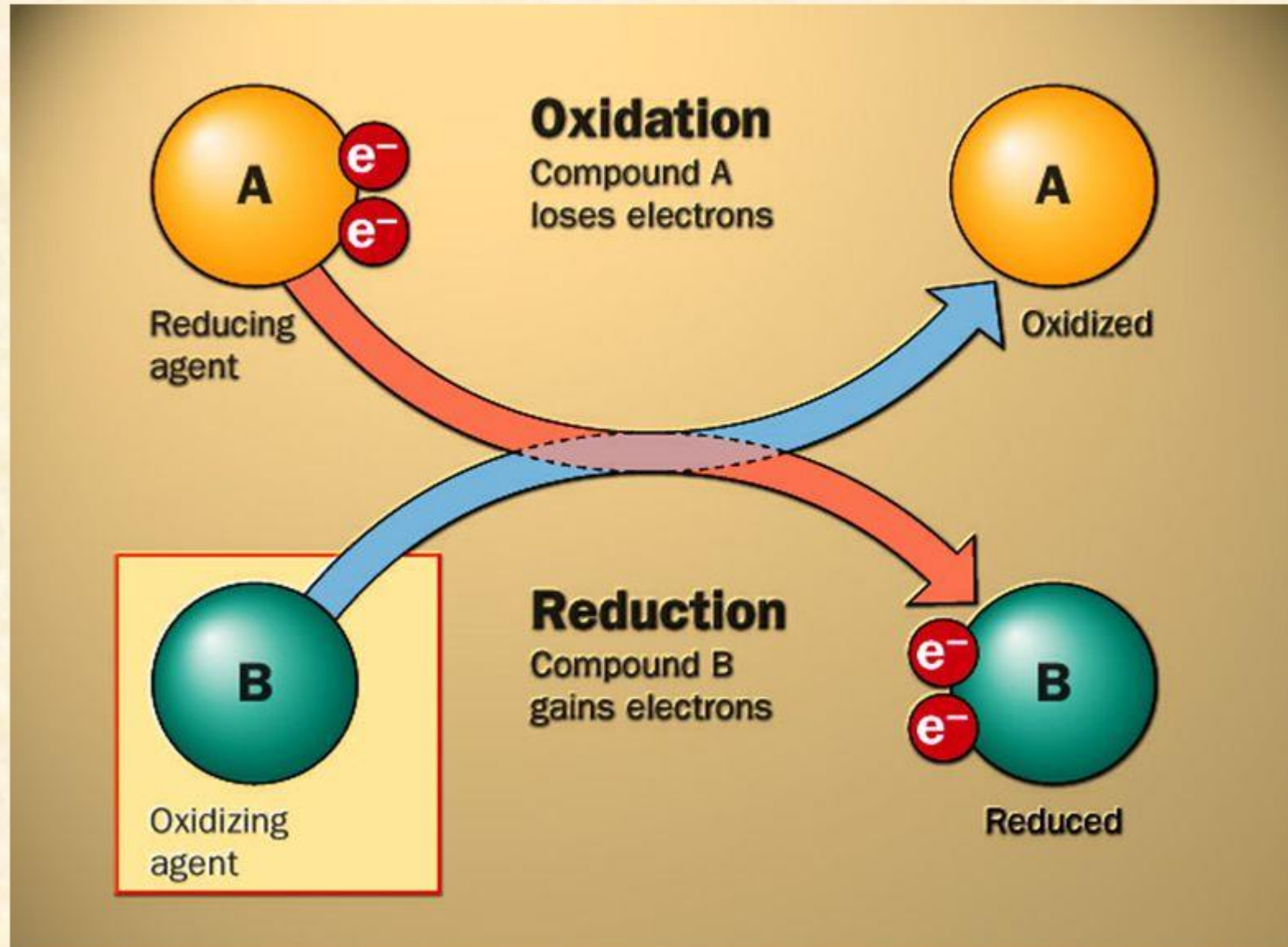
## RUBIN GULABOSKI МАКЕДОНИЈА

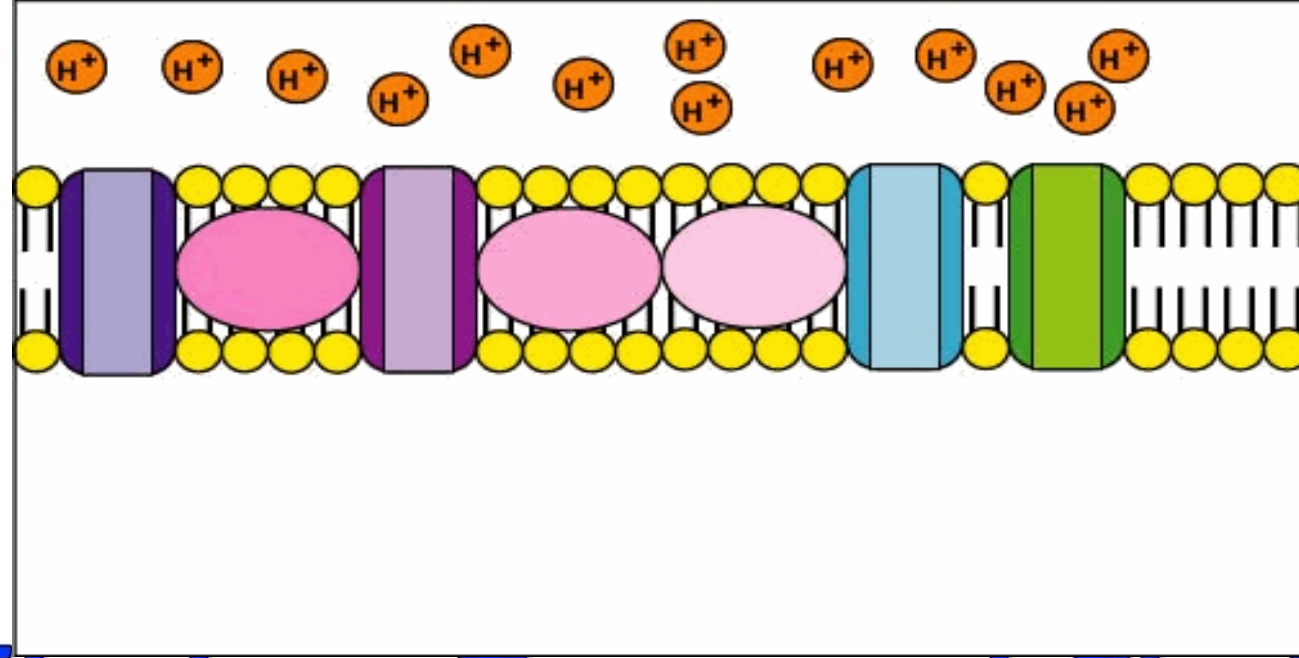
### -ВОЛТАМЕТРИЈА-ВОЛТ-АМПЕР-МЕТРИЈА



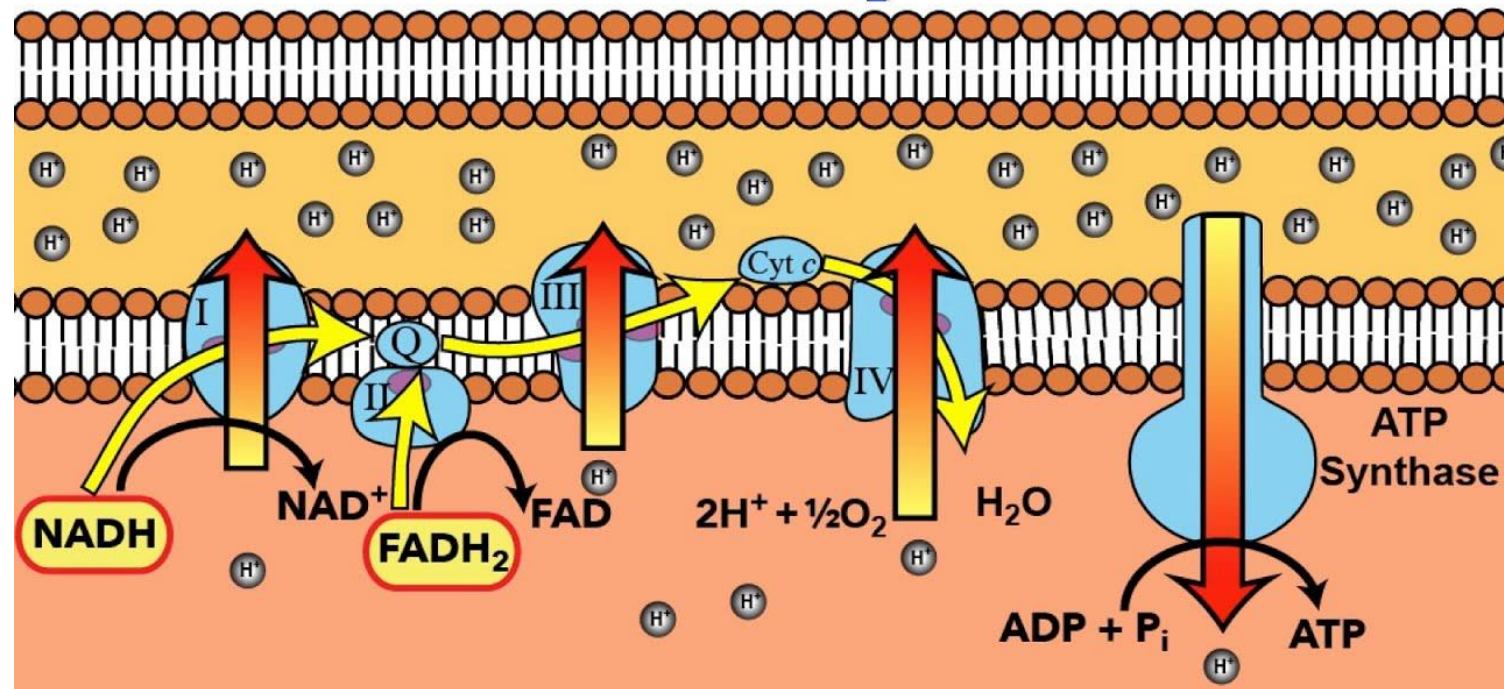
**ГЛАВНО ГИ ПРОУЧУВА ПРОЦЕСИТЕ НА  
ОКСИДАЦИЈА И РЕДУКЦИЈА**

## Chapter 4: Oxidation – Reduction Reactions





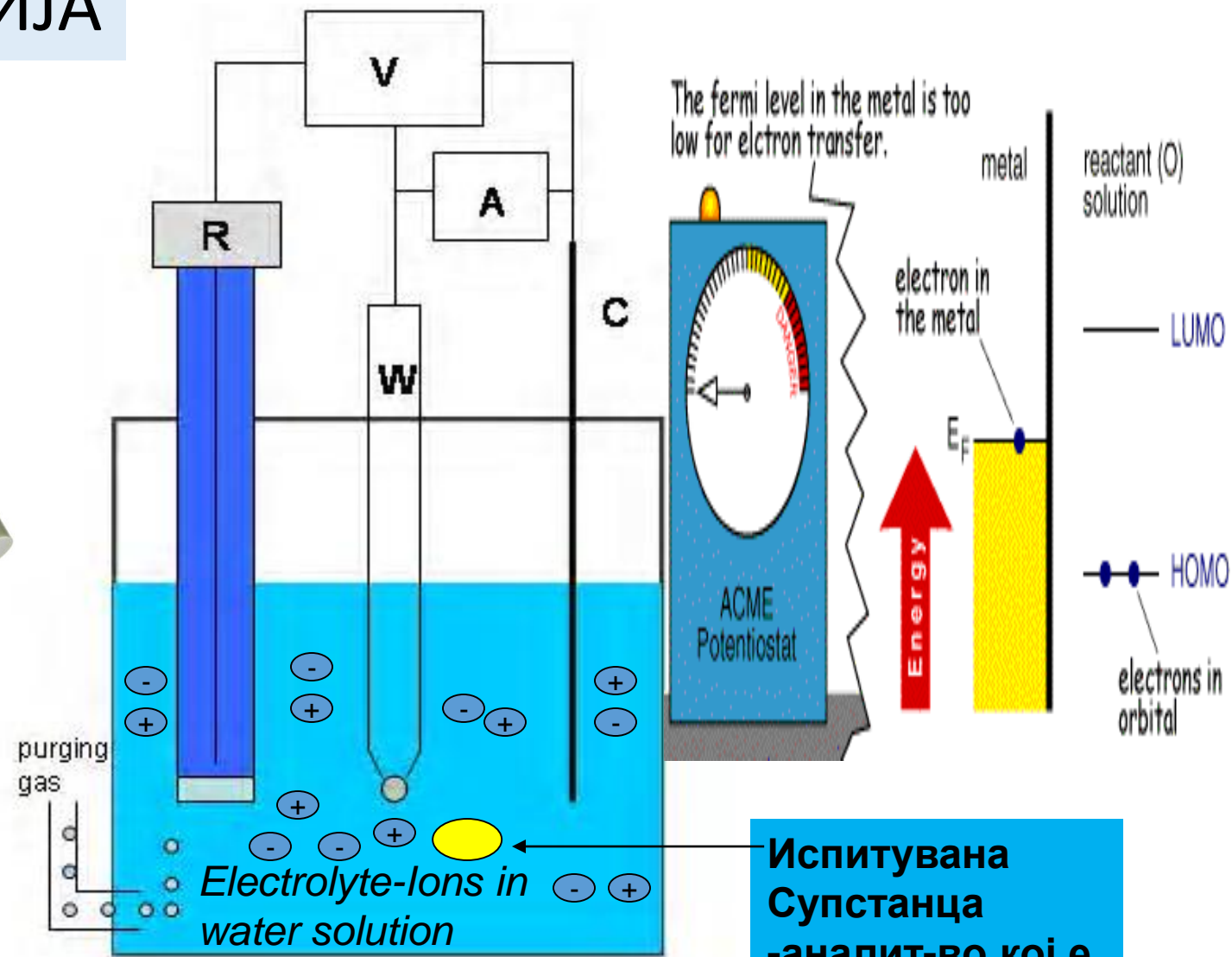
## *Electron Transport Chain*



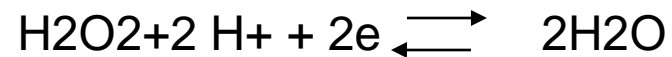


# ВОЛТАМЕТРИЈА

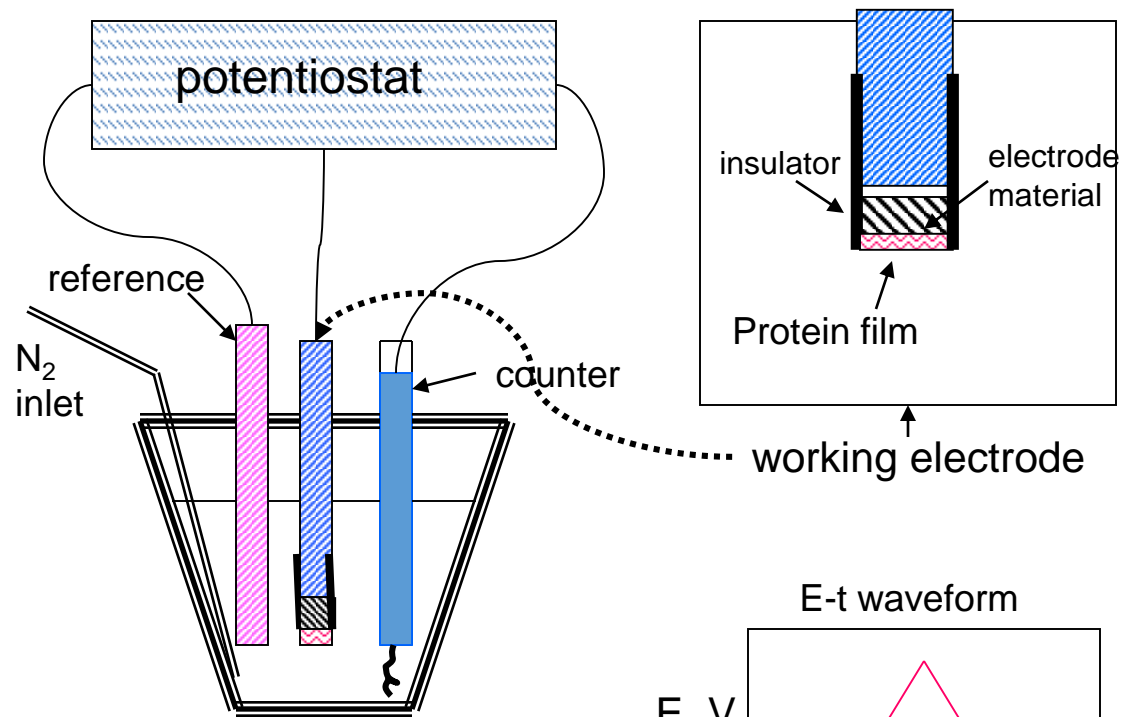
W-working electrode



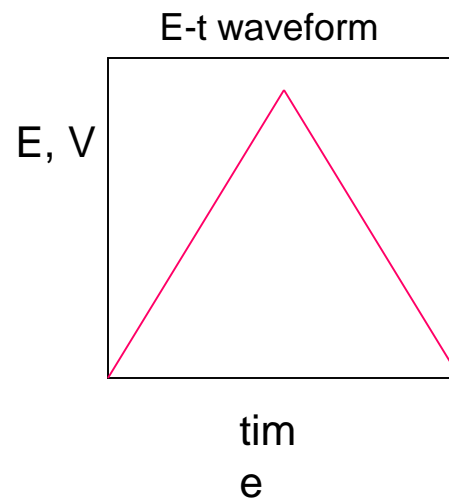
Испитувана  
Супстанца  
-аналит-во кој е  
присутен  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



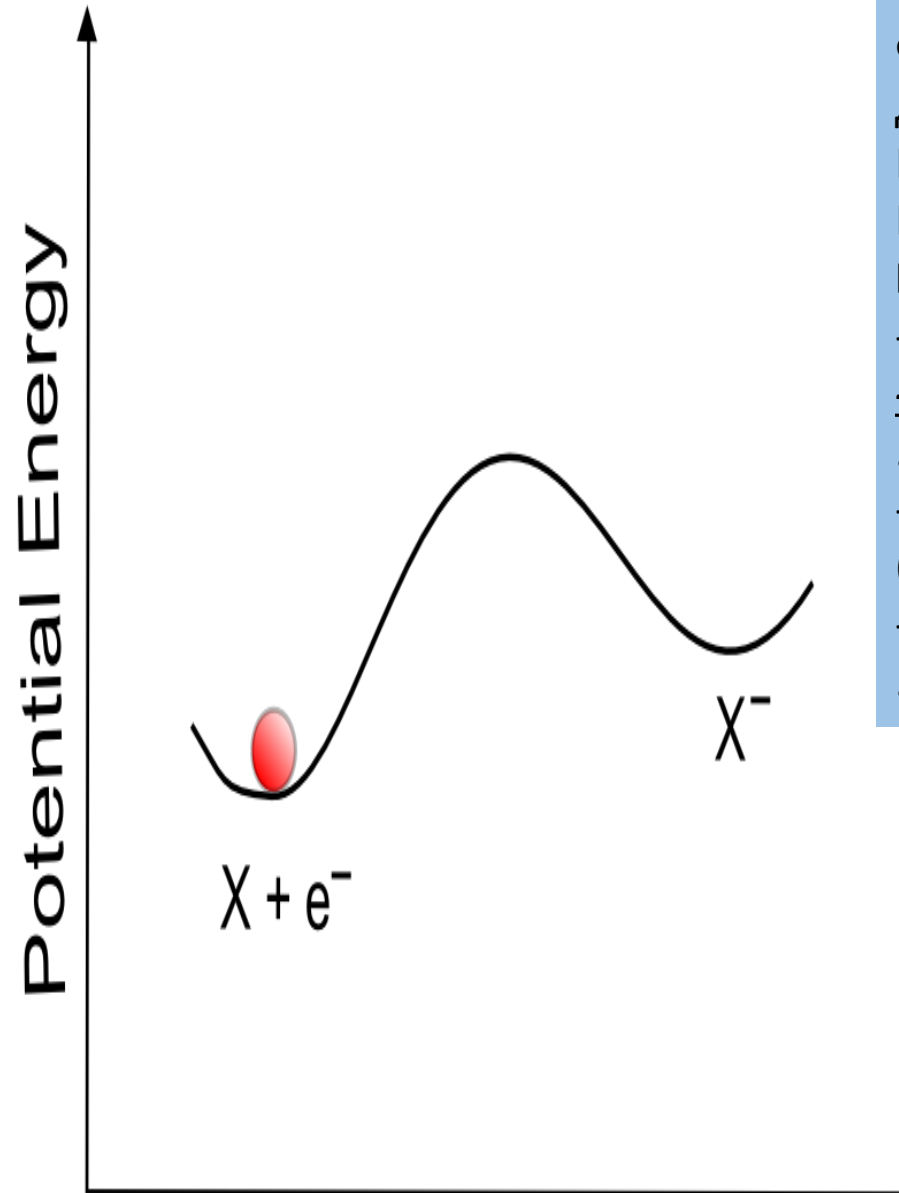
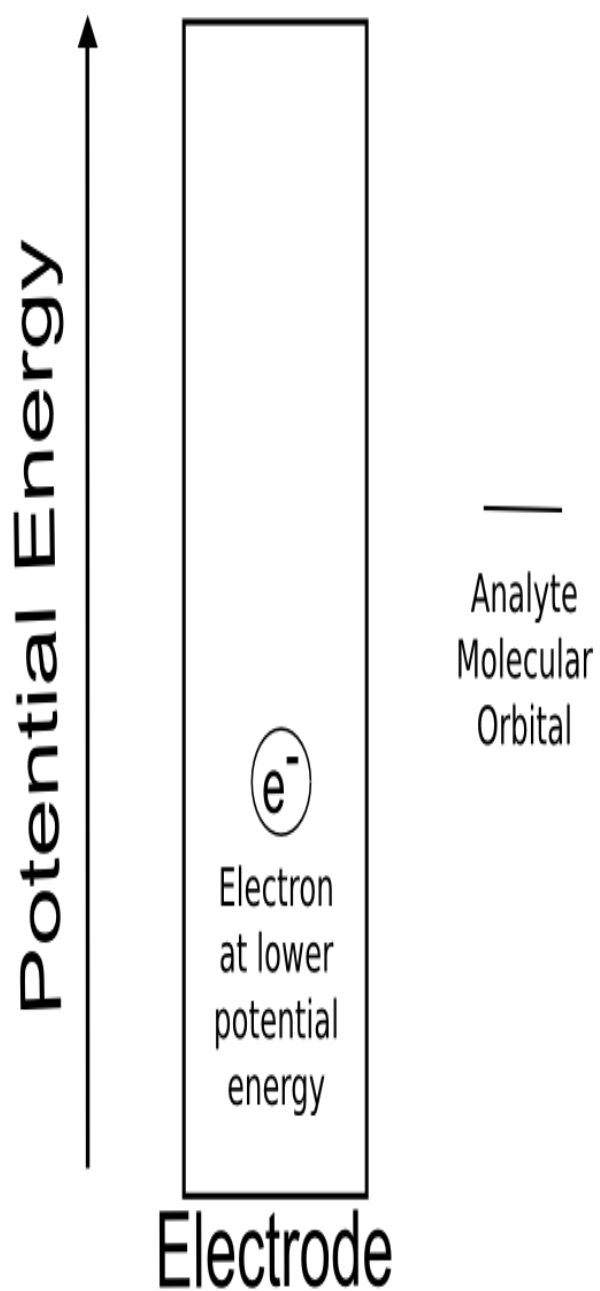
# НЕОПХОДНА ИНСТРУМЕНТАЦИЈА за изведување на Волтаметриски Експерименти



Електрохемиска  
келија



Cyclic  
voltammetry

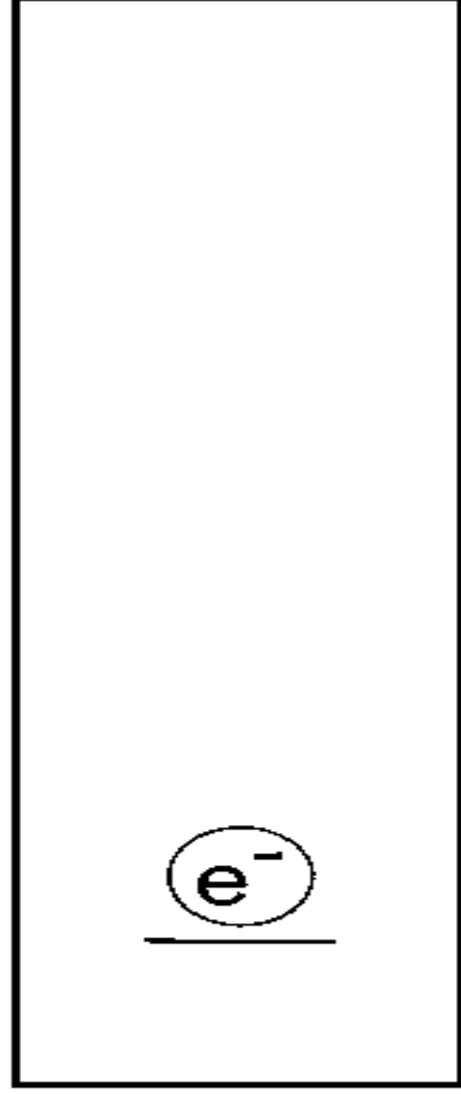


ЗА ДА ЗНАЕМЕ ДА ГО РАЗБЕРЕМЕ  
 ФУНДАМЕНТОТ НА СЕКОЈА ЕДНА  
 ФИЗИЧКА МЕТОДА ТРЕБА ДА ЗНАЕМЕ  
 ДЕКА СИТЕ ФЕНОМЕНИ ШТО СЕ  
 МАНИФЕСТИРААТ ВО  
**ЕЛЕКТРОХЕМИСКИТЕ МЕТОДИ** се  
**ПОВРЗАНИ НА НЕКОЈ НАЧИН**  
 ---со ЕНЕРГИЈАТА НА ЕЛЕКТРОНИТЕ  
 ---со транспортот на МАСА  
 ...НО И СО  
 ---тип на кондуктивен материјал  
 (т.е тип на работна електрода)  
 -процеси на адсорпција, хемиски реакции  
 ..... ,.....

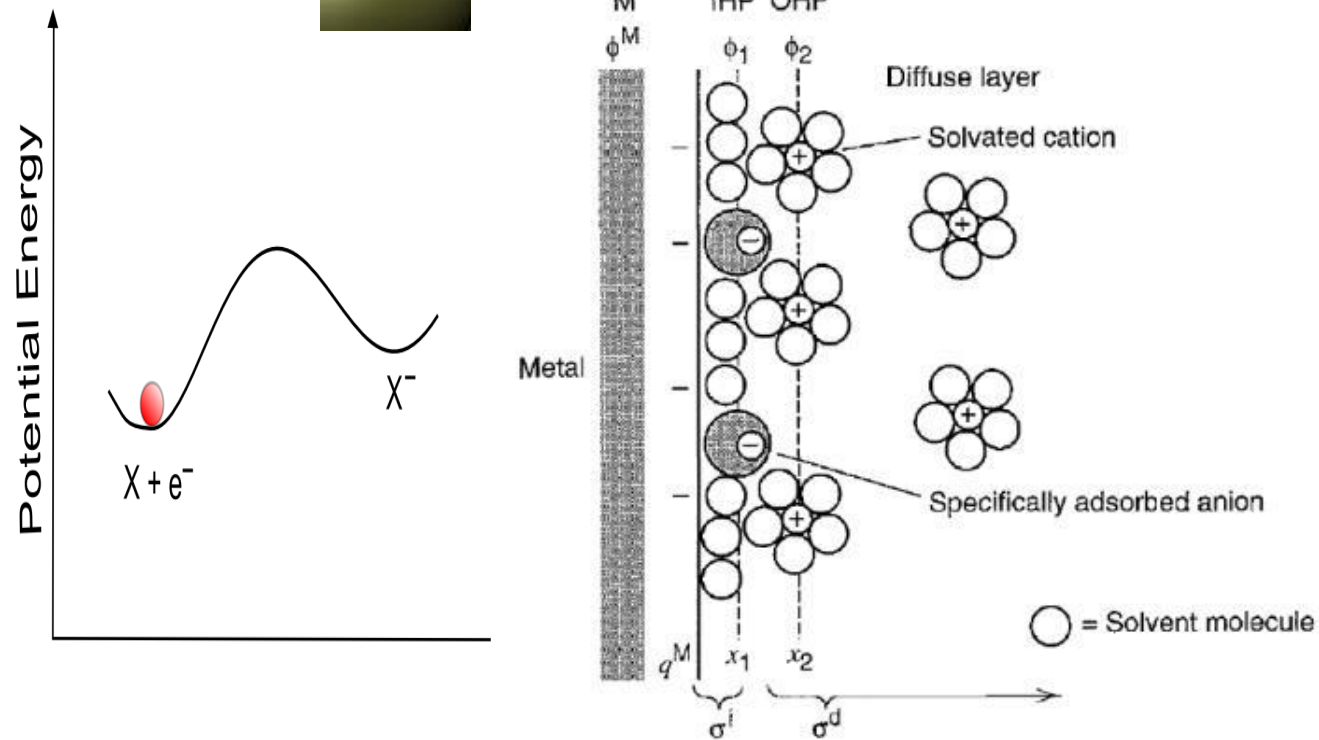
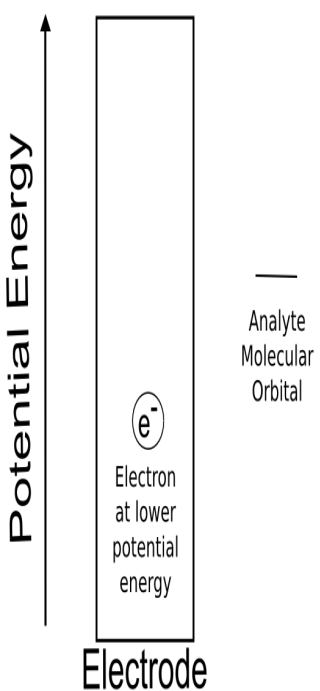
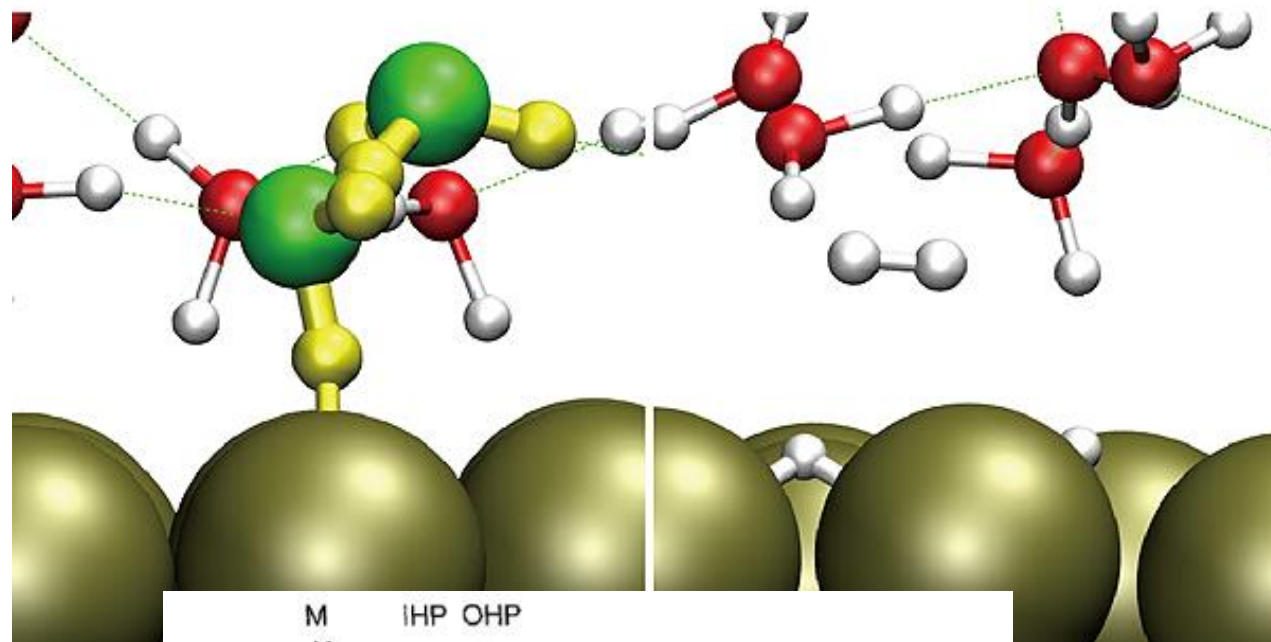
Potential Energy



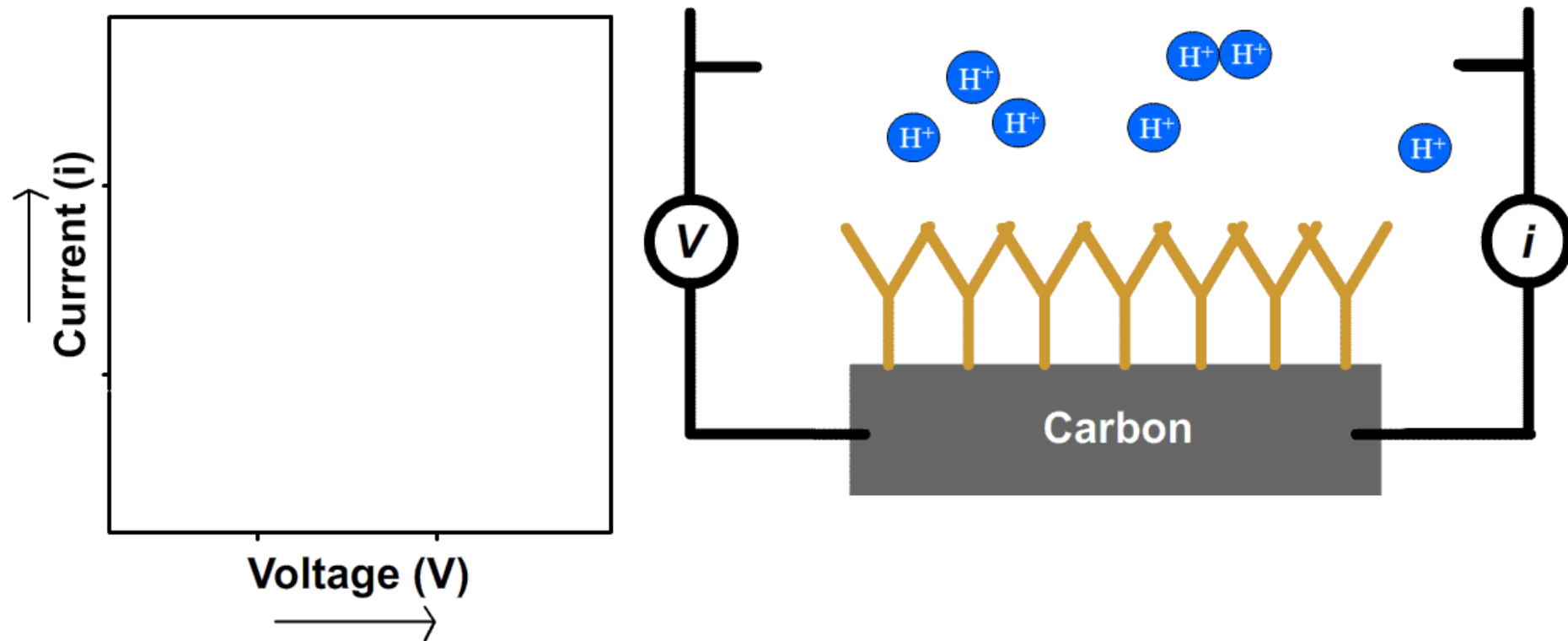
Electrode



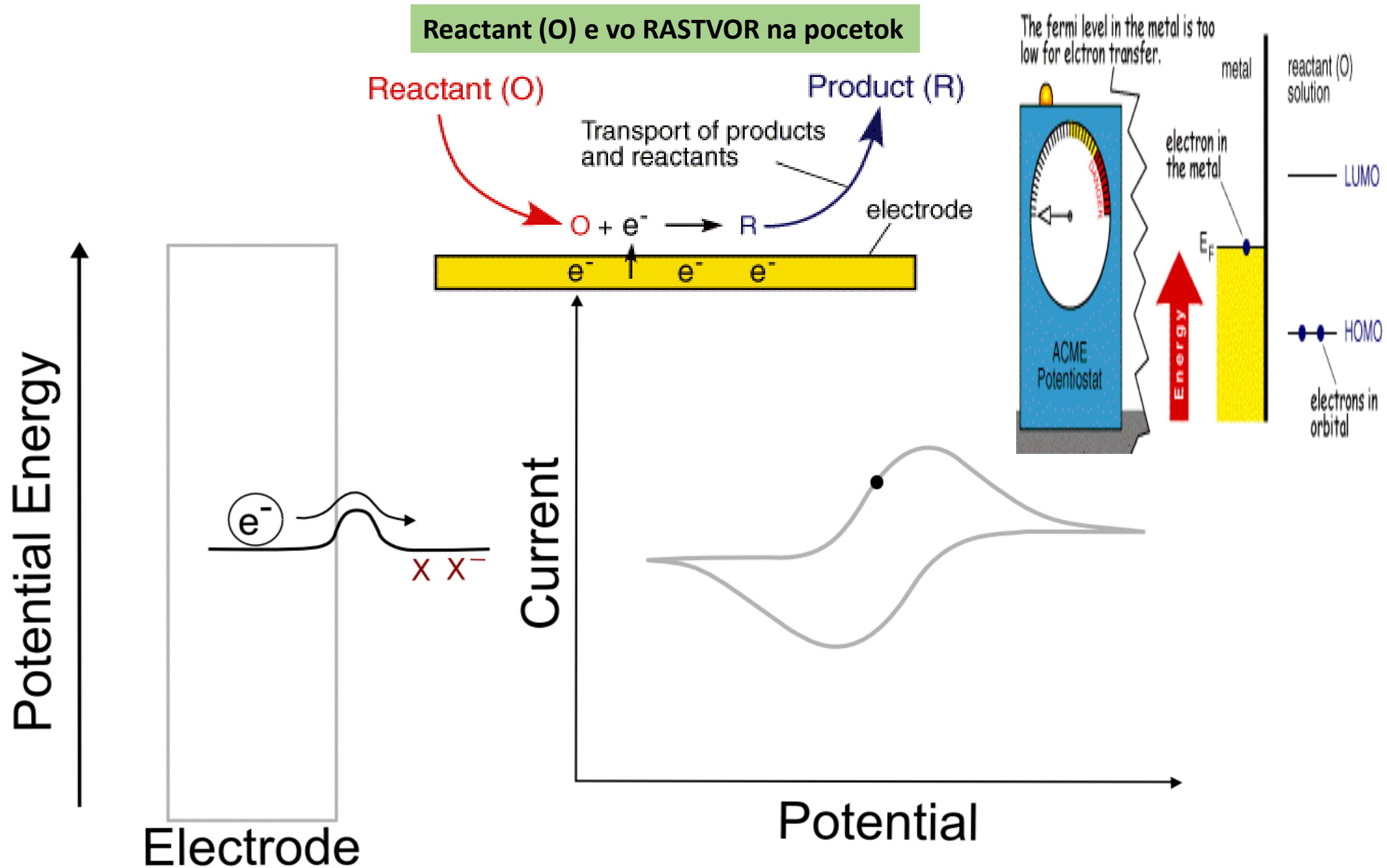
# Chemical reactions at a platinum/water interface

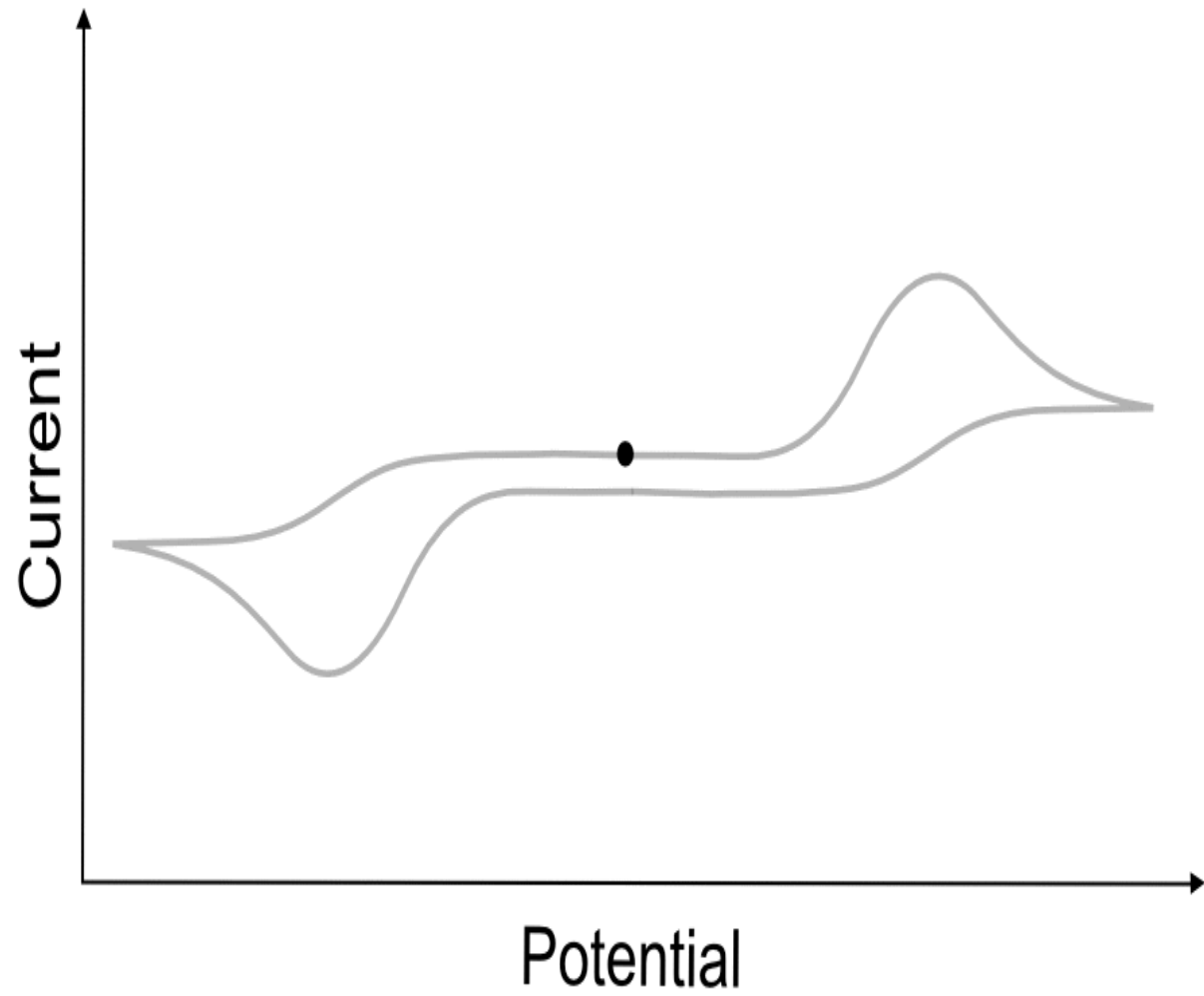
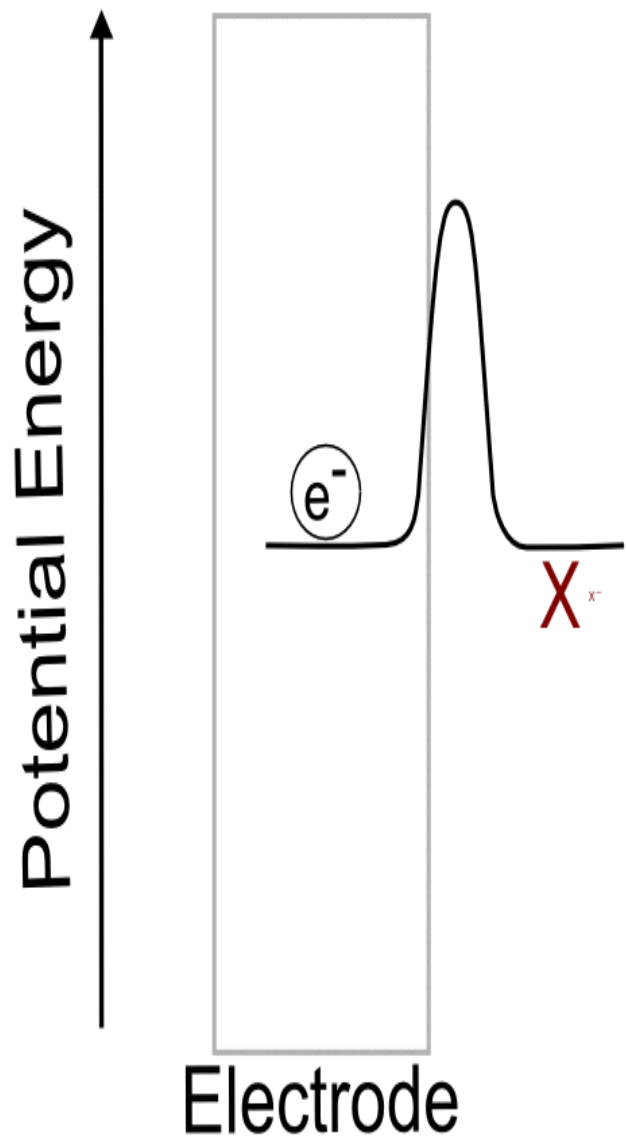




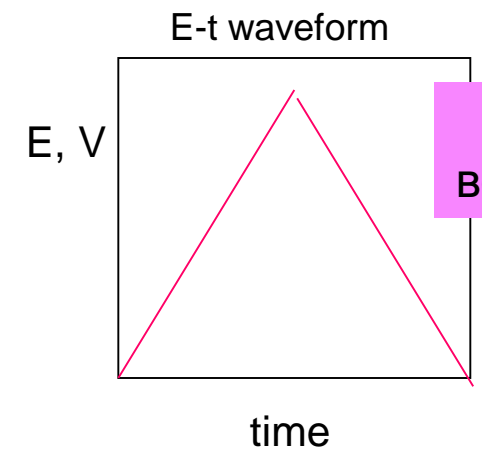
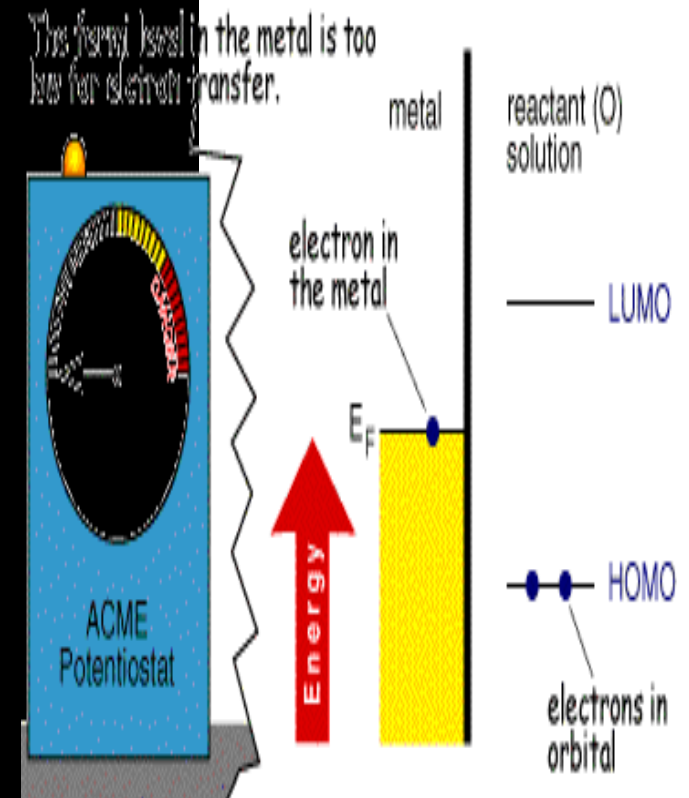


Reactant (O) e vo RASTVOR na pocetok



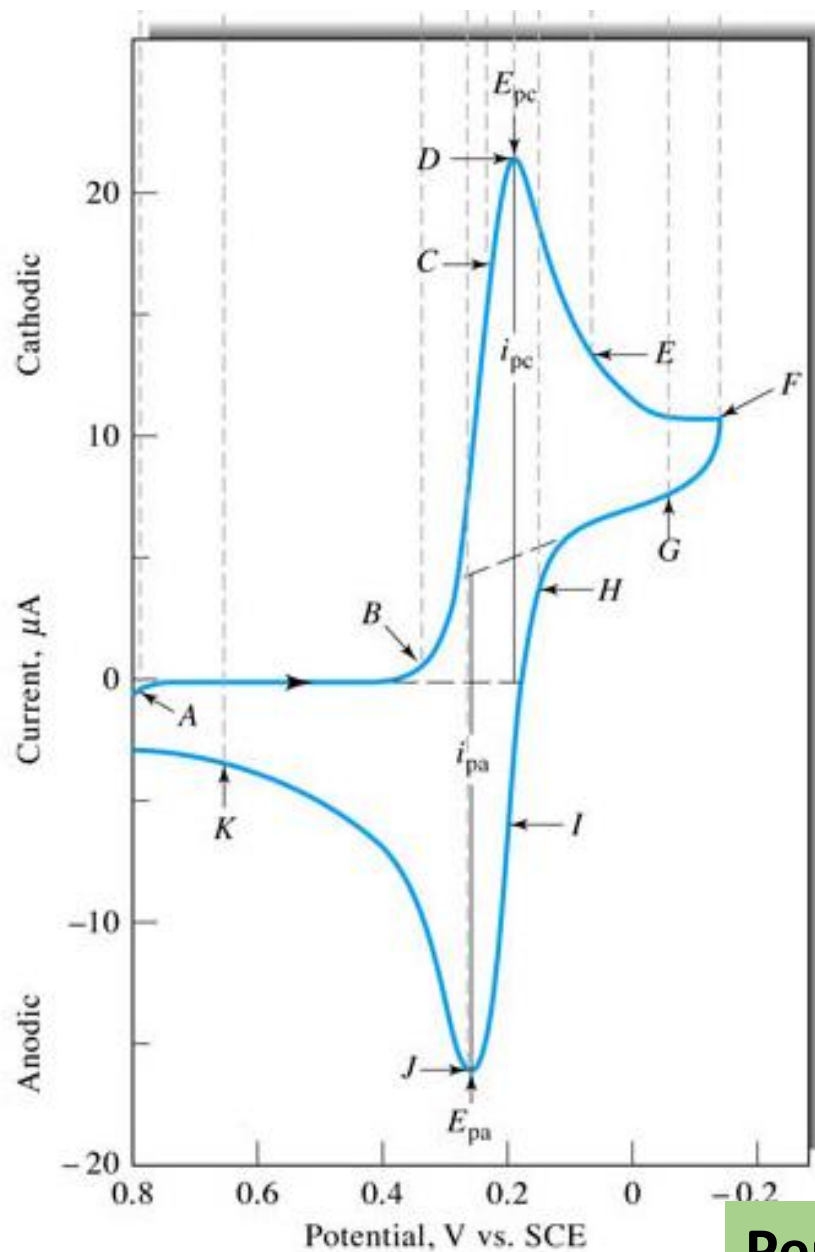


# Cyclic voltammogram of hydroxy-ferrocene.



циклическая  
вольтамметрия

# What do we get from cyclic voltammograms



$i_{pc}$  and  $i_{pa}$

$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) = 0.0592/n$ ,  
n = number of electrons exchanged

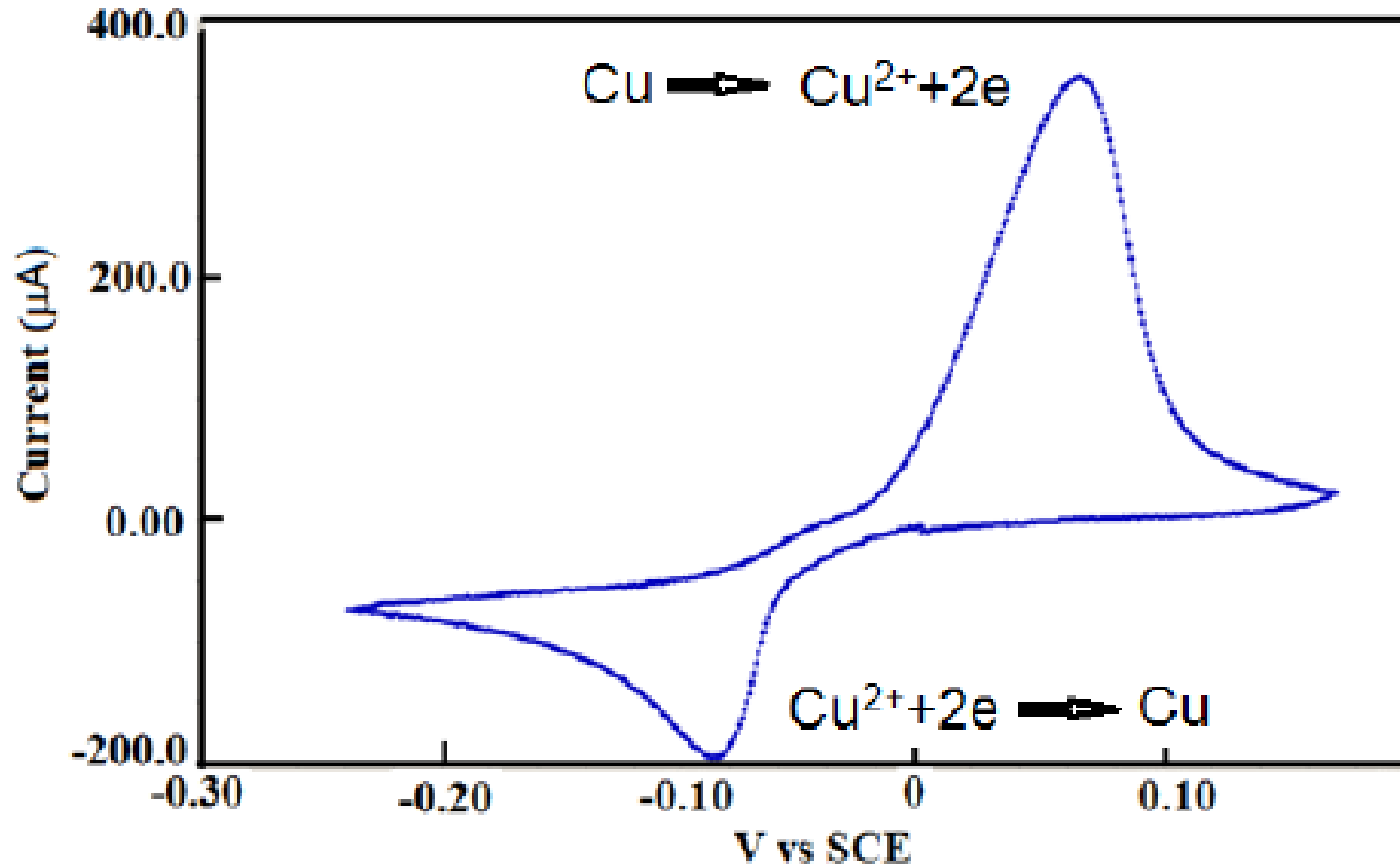
$E^0$  = mid-peak potential  $E_{pa} \rightarrow E_{pc}$

$I_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$

- A: electrode surface
- c: electroactive compound concentration
- v: scan rate
- D: diffusion coefficient

Реверзибилна електродна реакција





Иререверзибилна електродна реакција

# УСЛОВИ за сензорот да биде РЕЛЕВАНТЕН

-Електрохемискиот одговор т.е. Струјата што се мери да е **ЛИНЕАРНА ФУНКЦИЈА** од концентрацијата на АНАЛИТОТ

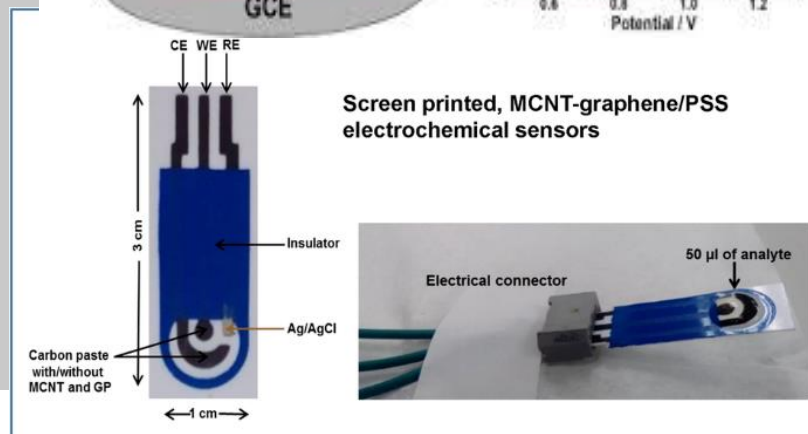
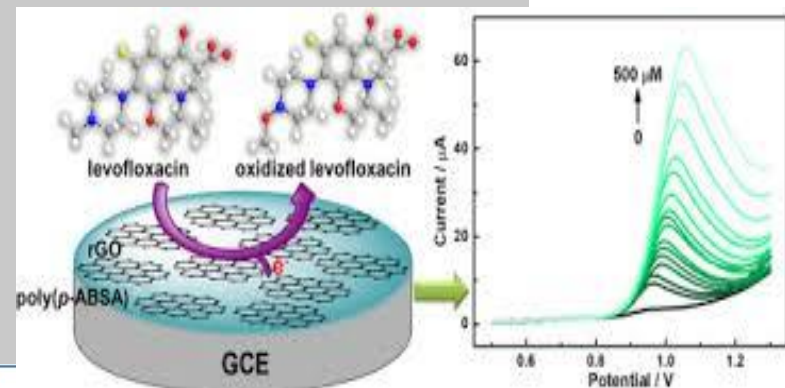
-ВОЛТАМЕТРИСКИОТ Одговор **ДА Е СТАБИЛЕН** со времето

-**ДА ИМА МИНИМАЛНИ ИНТЕРФЕРЕНЦИ** од „непожелни супстанции,,

-да има релативно голем опсег на линеарност

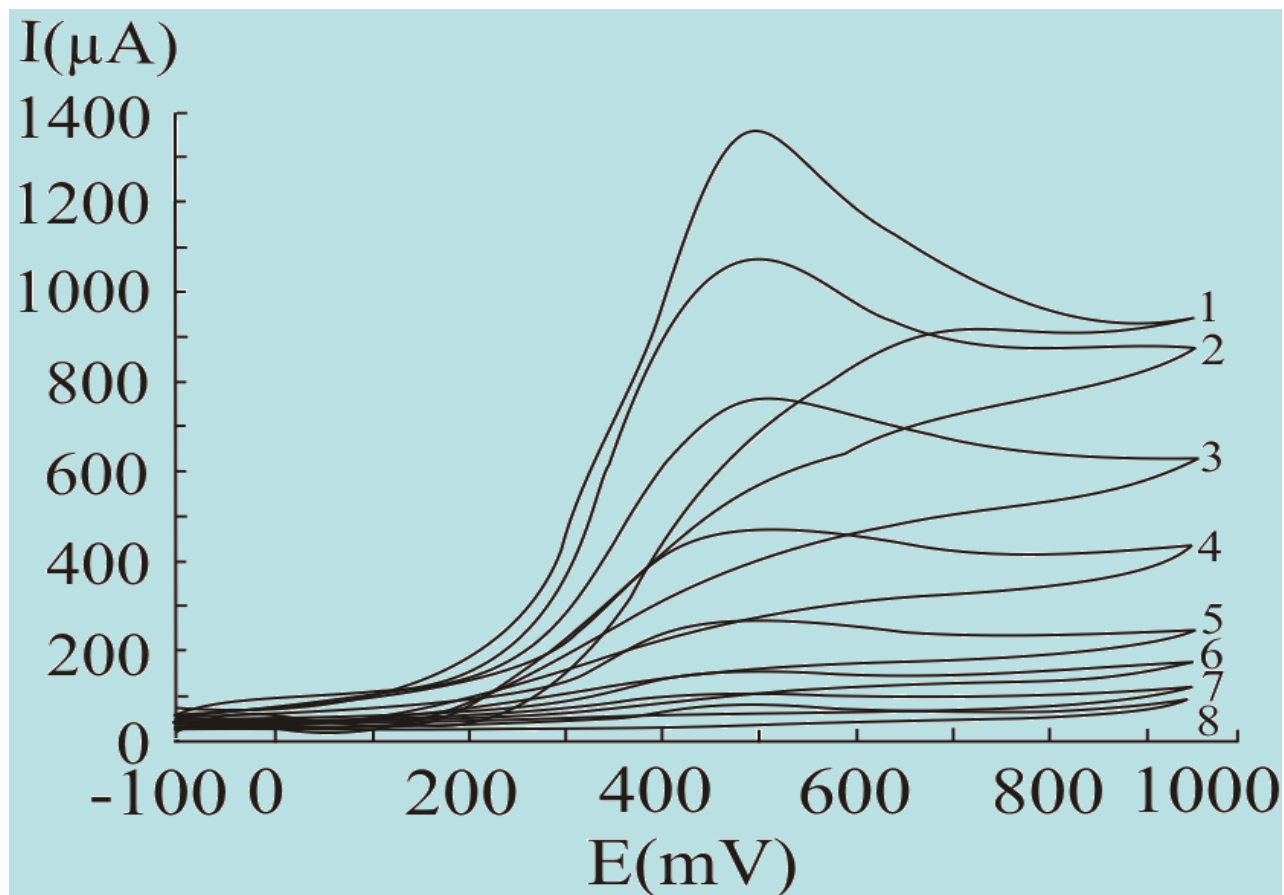
-да е лесен за изведба

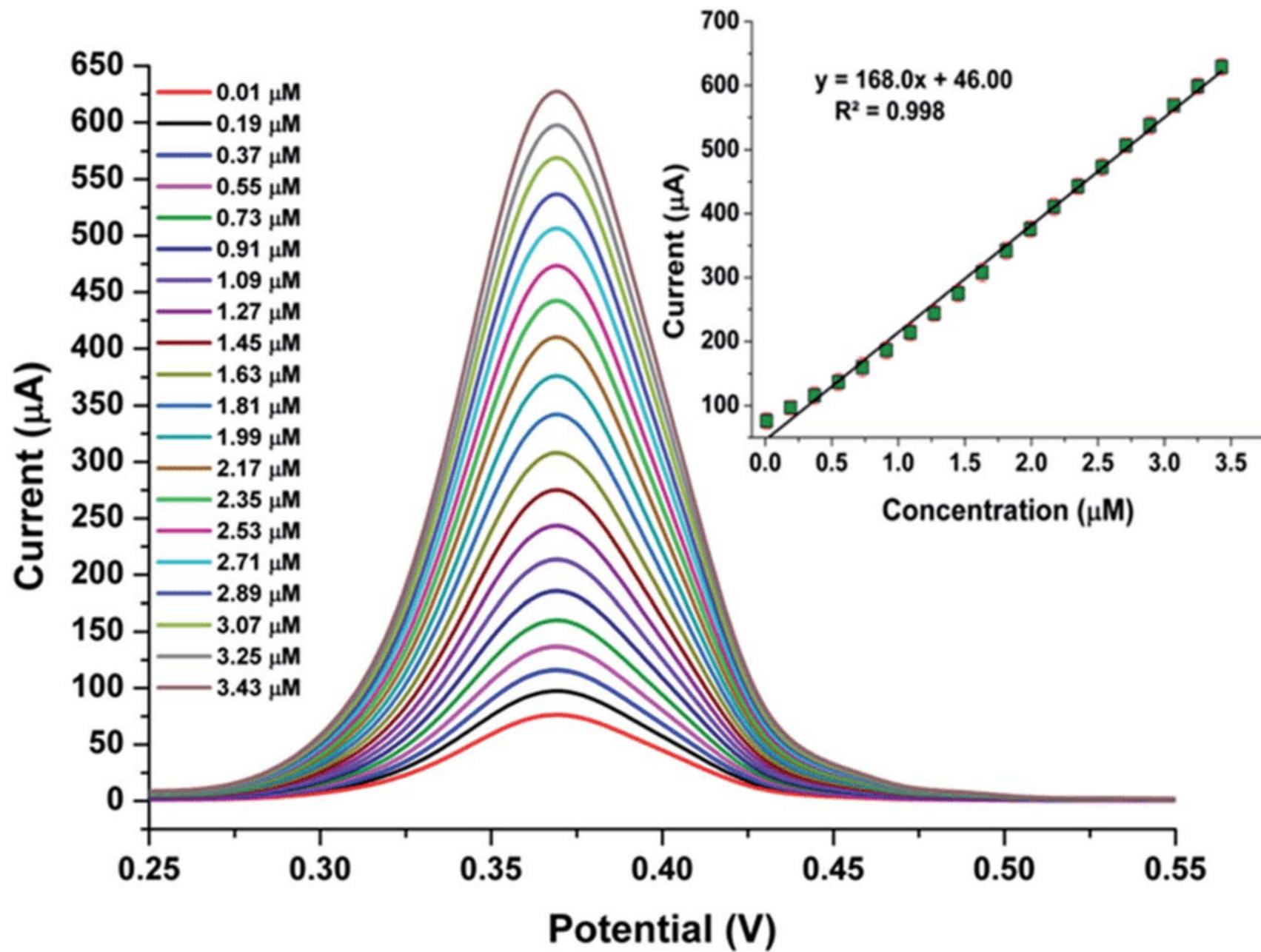
-да е ефтин



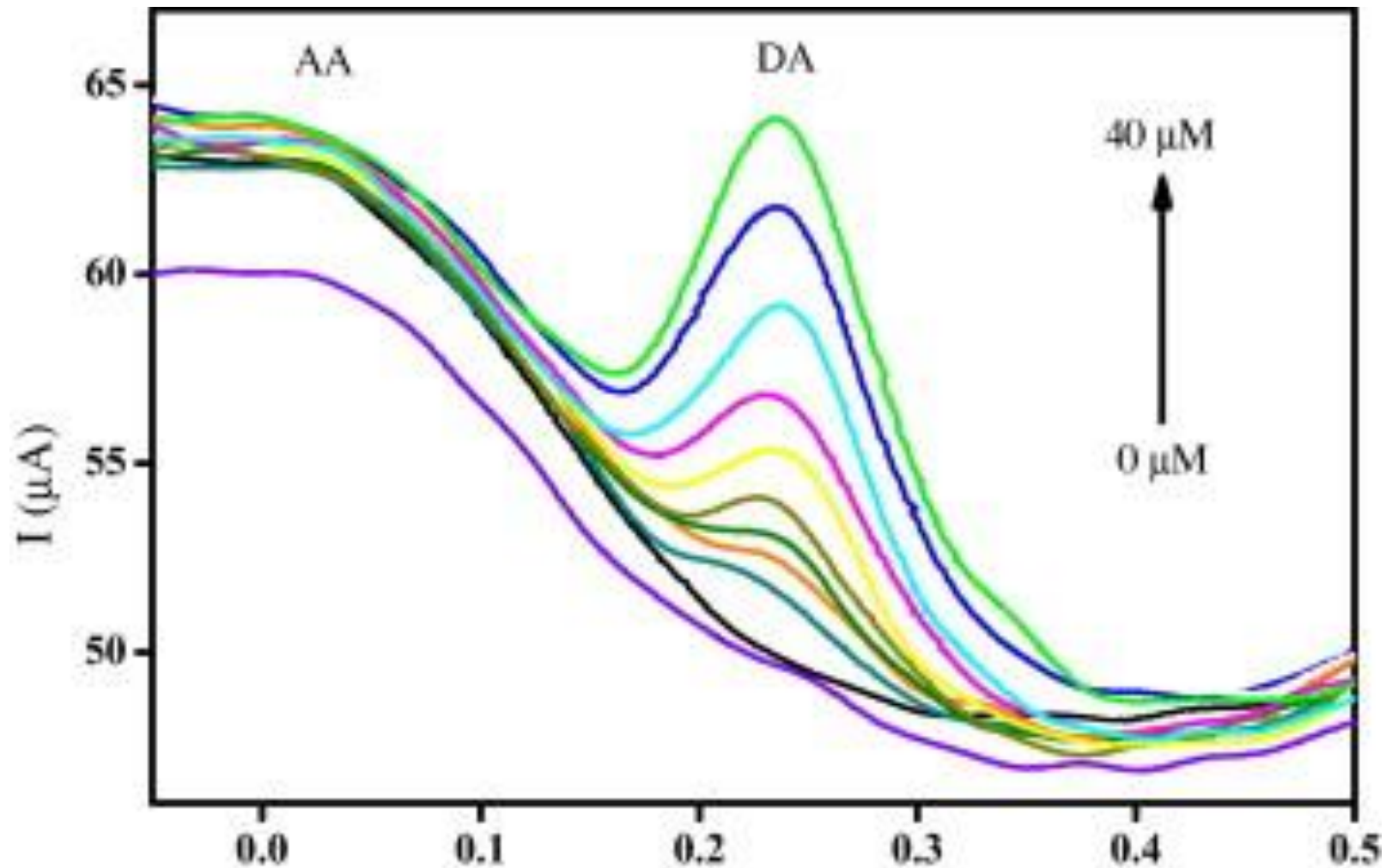
**Циклични волтамограми добиени на  
Работна Pt електрода при различни конц на ascorbic acid во mM: 20 (1), 15 (2), 10 (3), 5  
(4), 2.5 (5), 1.25(6), 0.625 (7) and 0.31 (8);**

**Брзина на скенирање 50 mV/s**





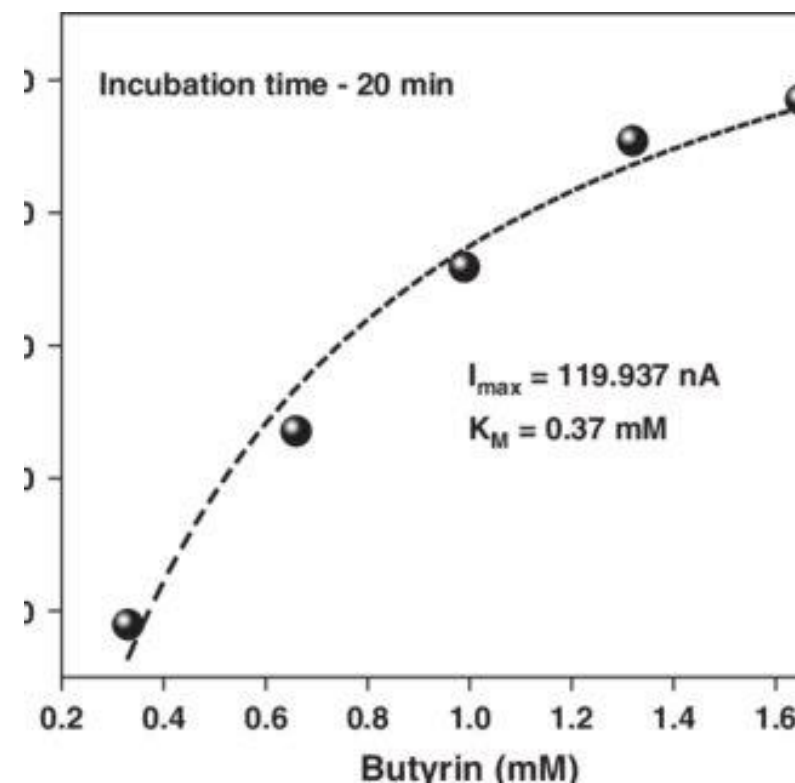
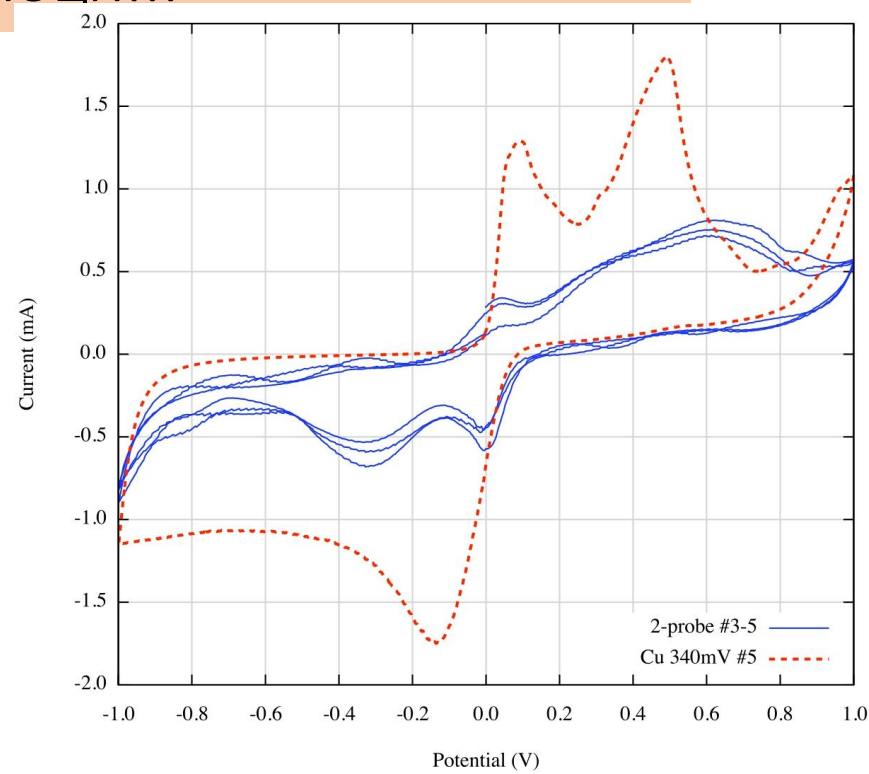
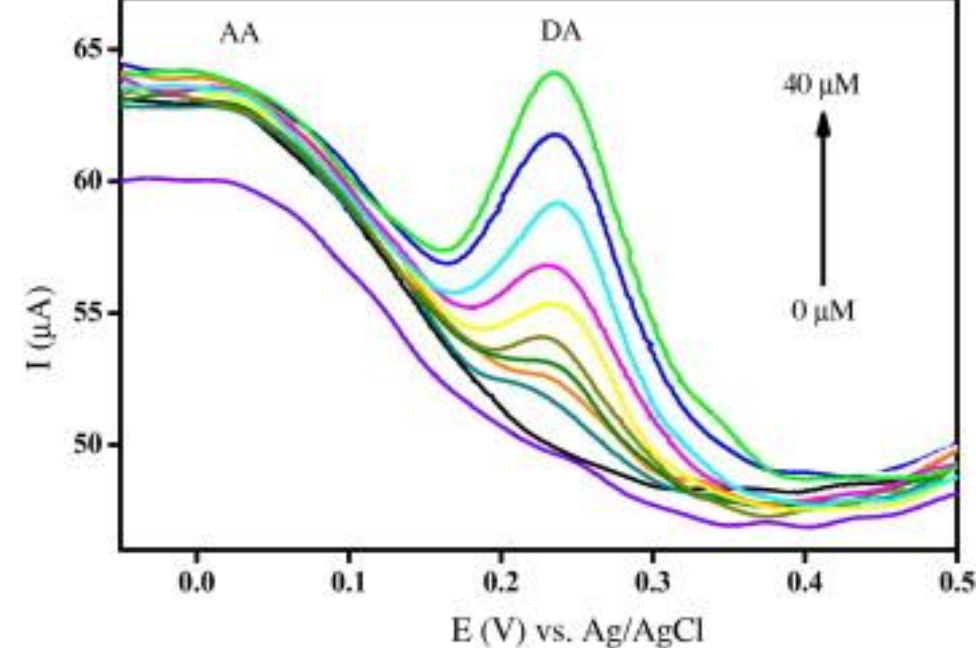
НО, има и проблематични ситуации и  
нелинеарни зависимости на  
Струјата во волтаметрија  
Како функција на  
Концентрација на аналитот





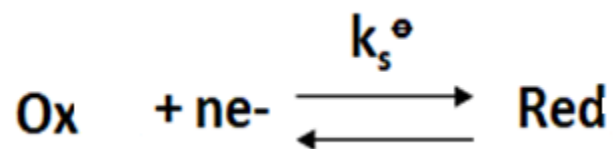
**ВАЖНО:::** за да се развие даден СЕНЗОР, НЕОПХОДНО  
Е ДА СЕ ПОЗНАВА---  
-----МЕХАНИЗМОТ НА ЕЛЕКТРОХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ-----  
ШТО СЕ ОДВИВААТ ВО ЕЛЕКТРОХЕМИСКАТА ЌЕЛИЈА на  
РАБОТНАТА ЕЛЕКТРОДА....

----БЕЗ ПОЗНАВАЊЕ НА МЕХАНИЗМОТ  
ГОЛЕМА Е ВЕРОЈАТНОСТА ДЕКА СЕ МОЖНИ ГРЕШКИ ПРИ  
ДИЗАЈНОТ НА СЕНЗОРОТ И  
ПРИ ДОНЕСУВАЊЕ НА ЗАКЛУЧОЦИ!!!



# Типови на ЕЛЕКТРОДНИ МЕХАНИЗМИ---

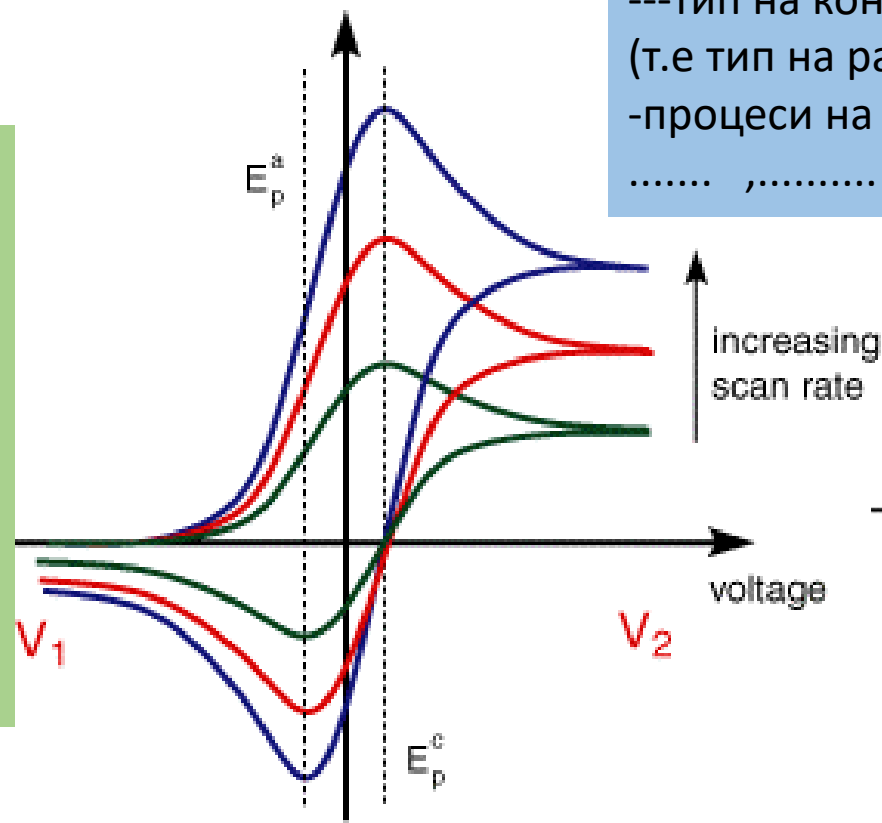
Е-MECHANISM....Е ЗНАЧИ „ЕЛЕКТРОХЕМИСКИ,,  
ЕС-MECHANISM/.....,С,, ОЗНАЧУВА „ХЕМИСКИ,,  
СЕ-MECHANISM  
ЕС' REGENERATIVE MECHANISM---  
КАДЕ С' ОЗНАЧУВА „РЕГЕНЕРАТИВЕН,, КАТАЛИТИЧКИ



Реверзибилна  
Електродна реакција

## ТРЕБА ДА ЗНАЕМЕ

---кинетиката на сите хемиски реакции зависи од  
-концентрација на реагенти  
-температура  
-катализатори  
-рН (многу често)  
-природа на површина на кои се одвива реакција  
---ВО ЕЛЕКТРОХЕМИЈА ЗАВИСИ кинетиката  
На ЕЛЕКТРОДНИТЕ РЕАКЦИИ ЗАВИСИ и од  
ПОТЕНЦИЈАЛОТ!!!



ЗА ДА ЗНАЕМЕ ДА ГО РАЗБЕРЕМЕ  
ФУНДАМЕНТОТ НА СЕКОЈА ЕДНА  
ФИЗИЧКА МЕТОДА ТРЕБА ДА ЗНАЕМЕ  
ДЕКА СИТЕ ФЕНОМЕНИ ШТО СЕ  
МАНИФЕСТИРААТ ВО  
ЕЛЕКТРОХЕМИСКИТЕ МЕТОДИ се  
ПОВРЗАНИ НА НЕКОЈ НАЧИН

---со ЕНЕРГИЈАТА НА ЕЛЕКТРОНИТЕ

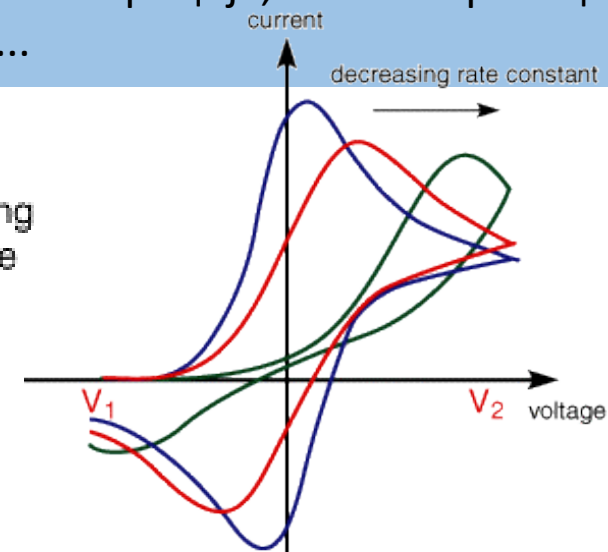
---со транспортот на МАСА

...НО И СО

---тип на кондуктивен материјал  
(т.е тип на работна електрода)

-процеси на адсорпција, хемиски реакции

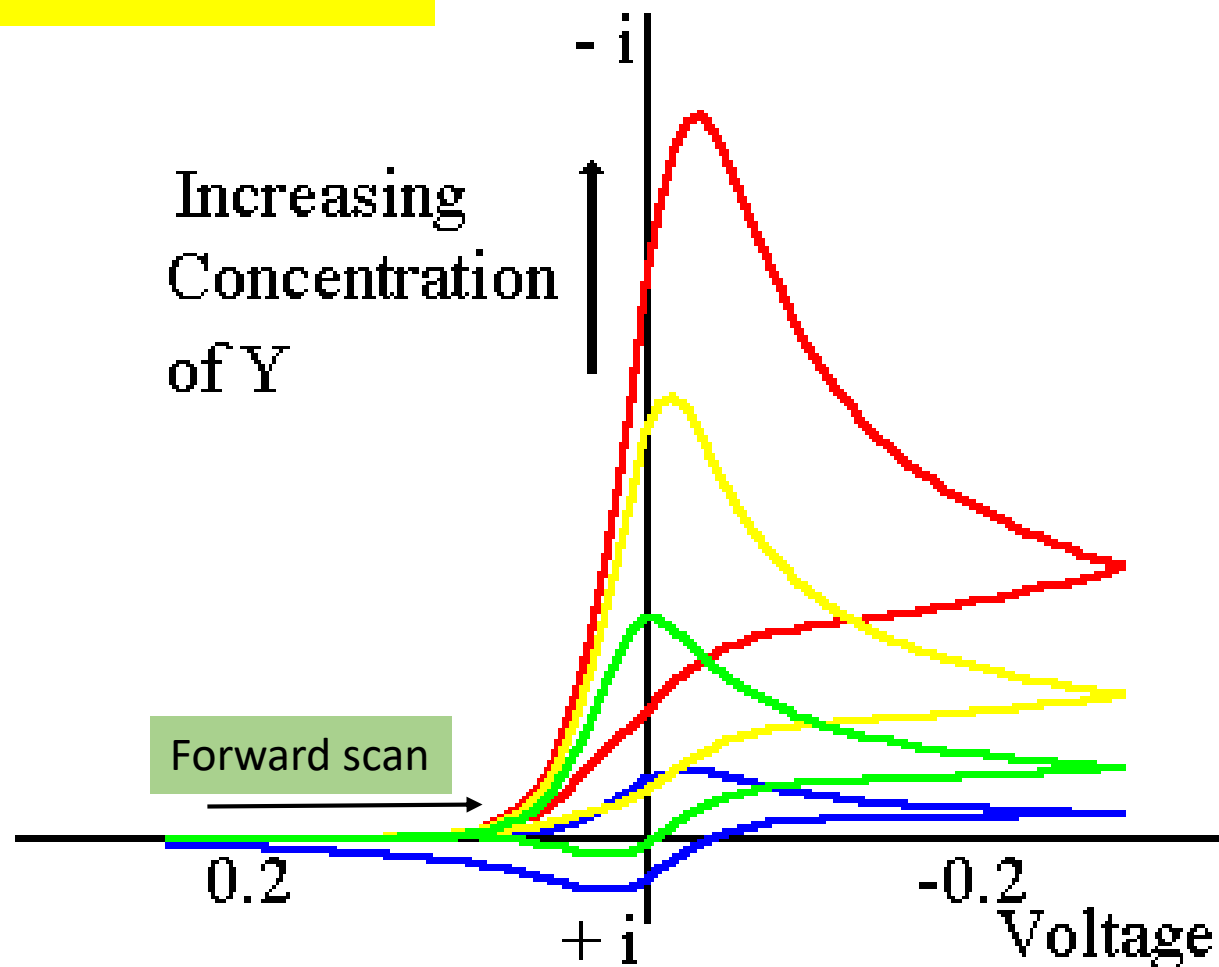
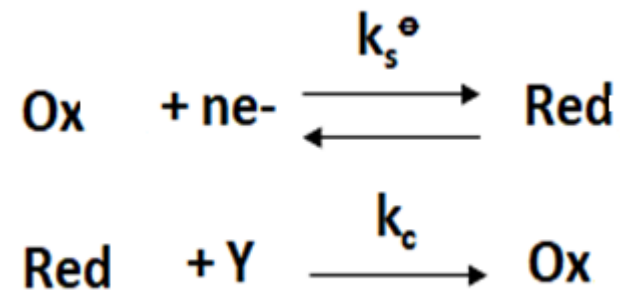
..... ,.....



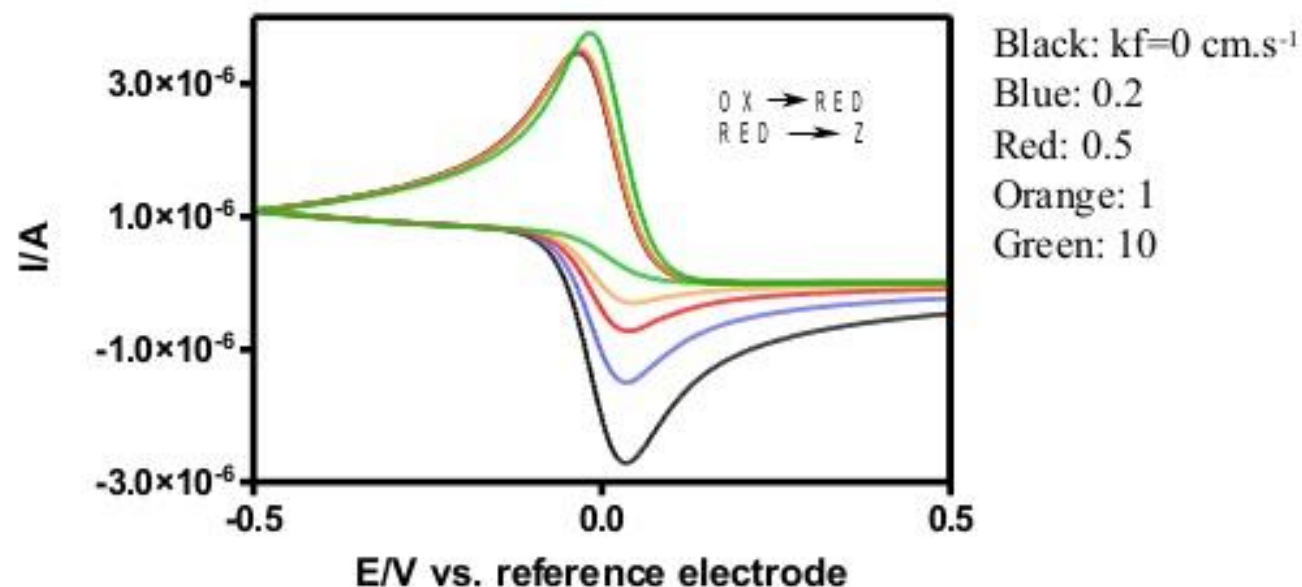
ИРЕверзибилна  
Електродна реакција

# EC' MECHANISM

Каталитички-Регенеративен  
механизам



# THE EC MECHANISM



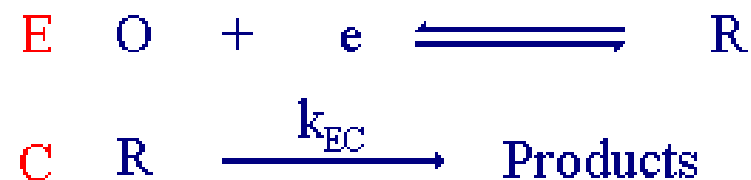
There are many variations of this mechanism:

Reaction with solvent

Dimerization

Radical substrate reaction

EC catalytic ... etc.



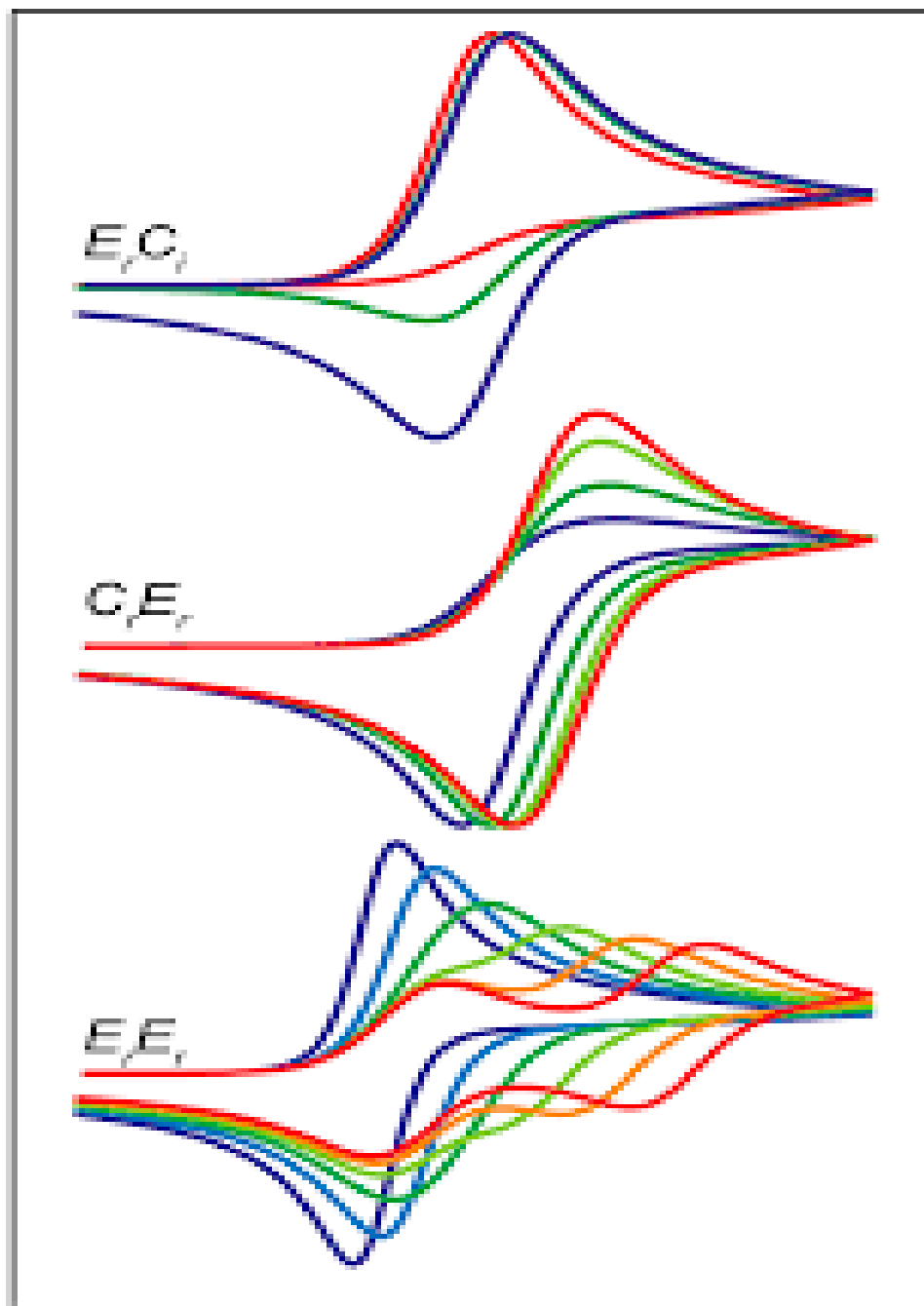
Current

$E_r C_r$

$C_r E_r$

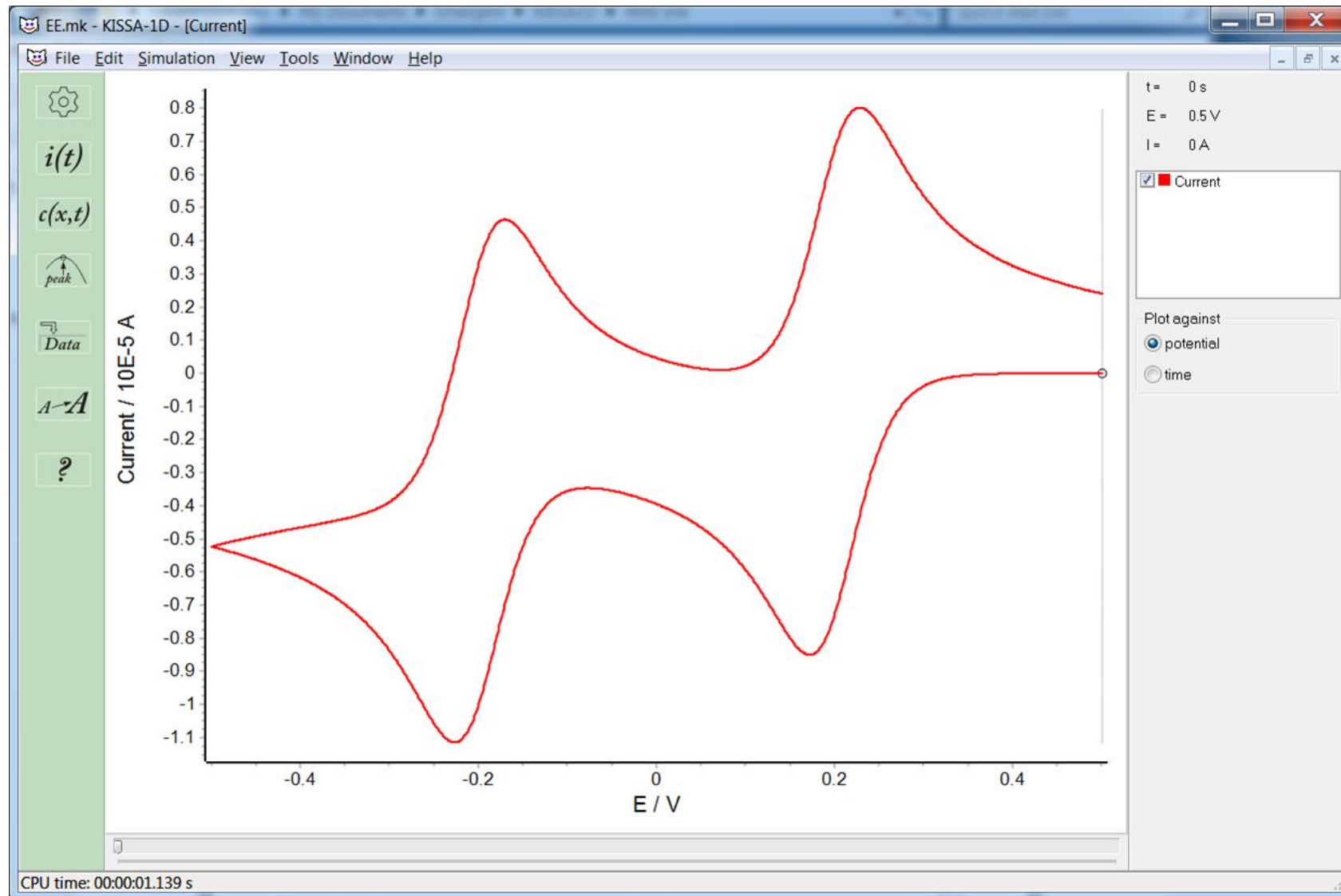
$E_r E_r$

Potential





# ECE MECHANISM



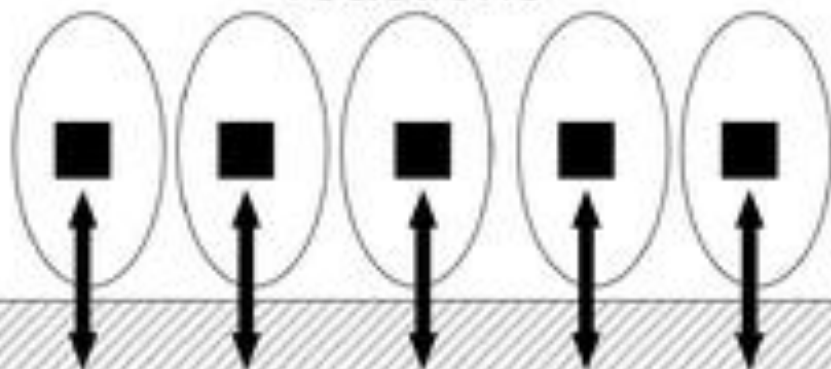
ЕНЗИМСКИ ЕЛЕКТРОХЕМИСКИ СЕНЗОРИ  
СЕ БАЗИРААТ НАЈЧЕСТО НА  
Т.Н. ПОВРШИНСКИ РЕАКЦИИ  
**---нема транспорт на маса со дифузија---**

--ЗГОДНА ТЕХНИКА ЗА ОВИЕ РЕАКЦИИ  
ЗА ИСПИТУВАЊЕ НА МЕХАНИЗМИТЕ  
Е ТЕХНИКАТА

КВАДРАТНО БРАНОВА ВОЛТАМЕТРИЈА

**Ions, ligands, *etc***

↕  
Chemical  
reactions  
↕



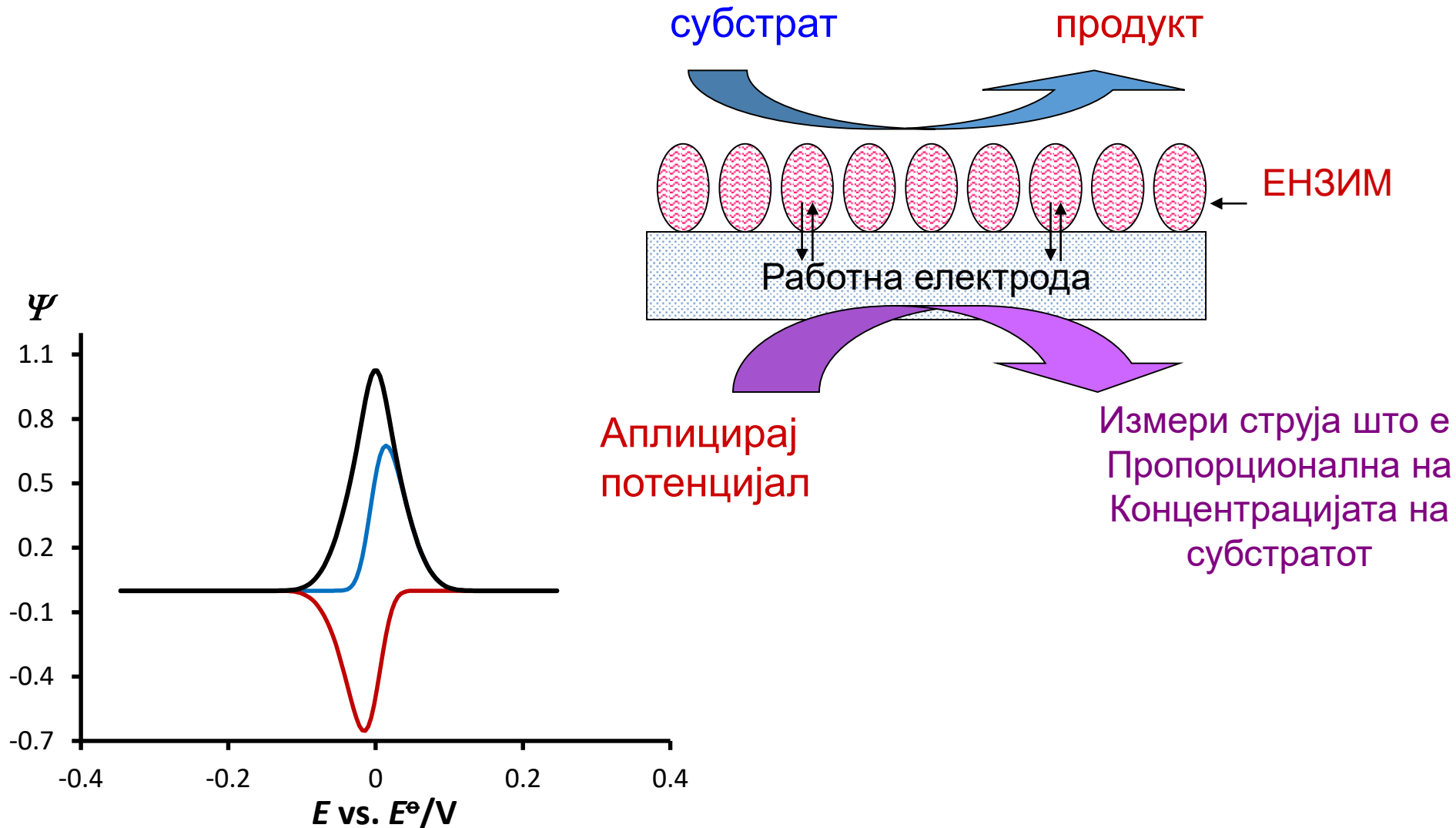
**Electron  
Transfer**

Applied potential →

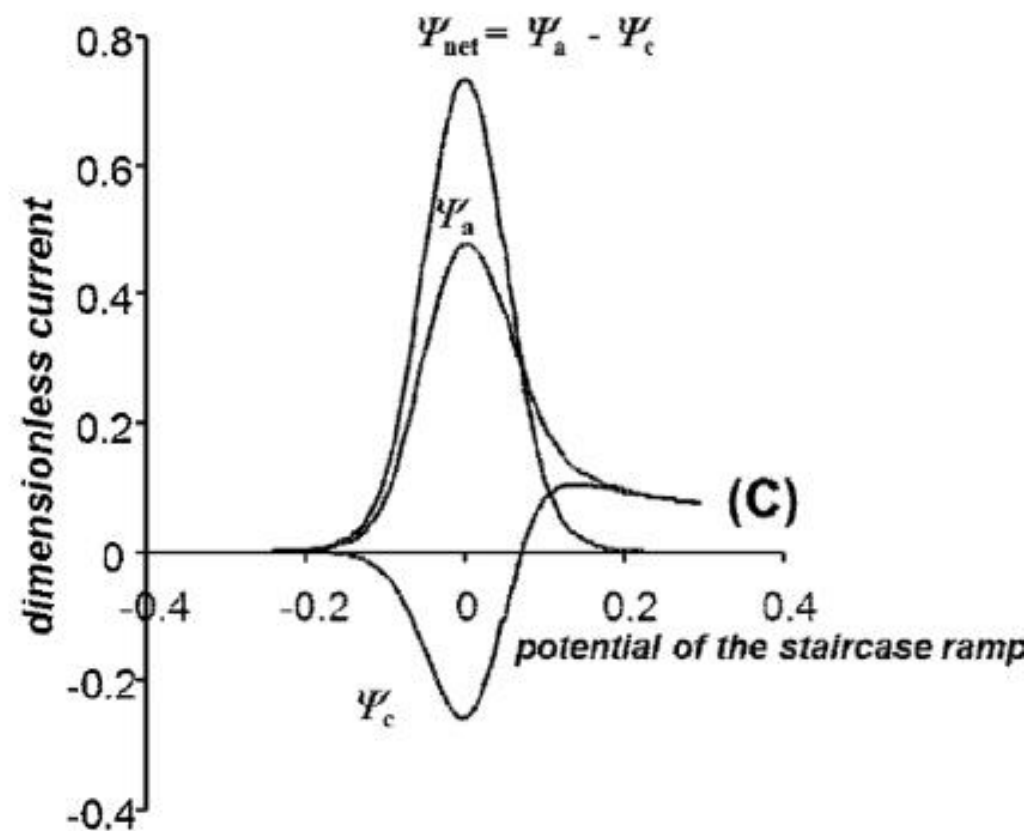
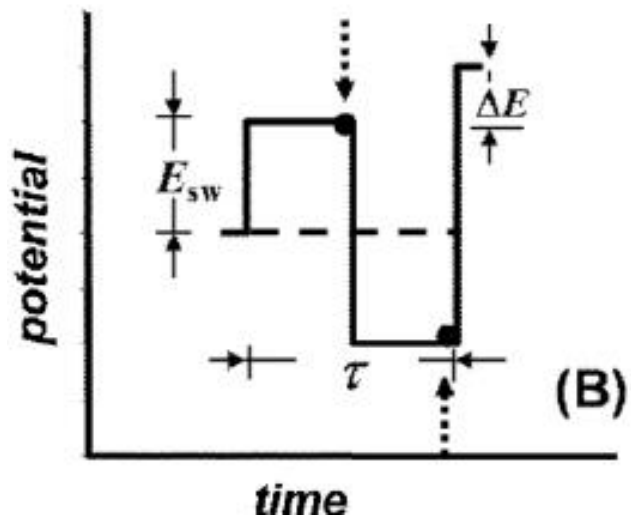
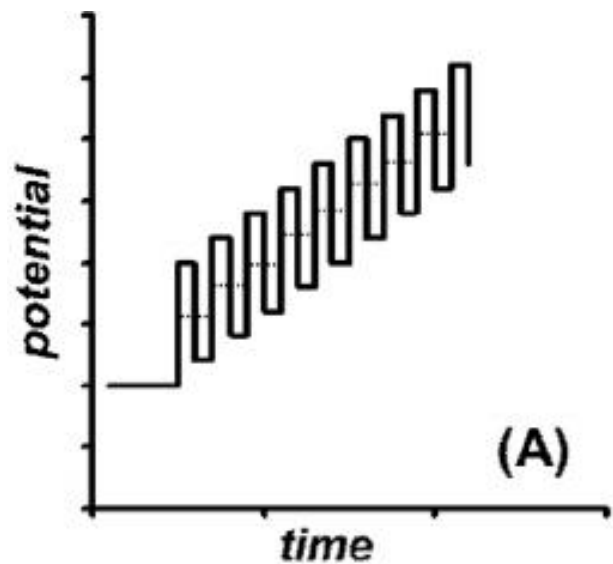
**Electrode**

# Принципи на електрохемиски површински реакции

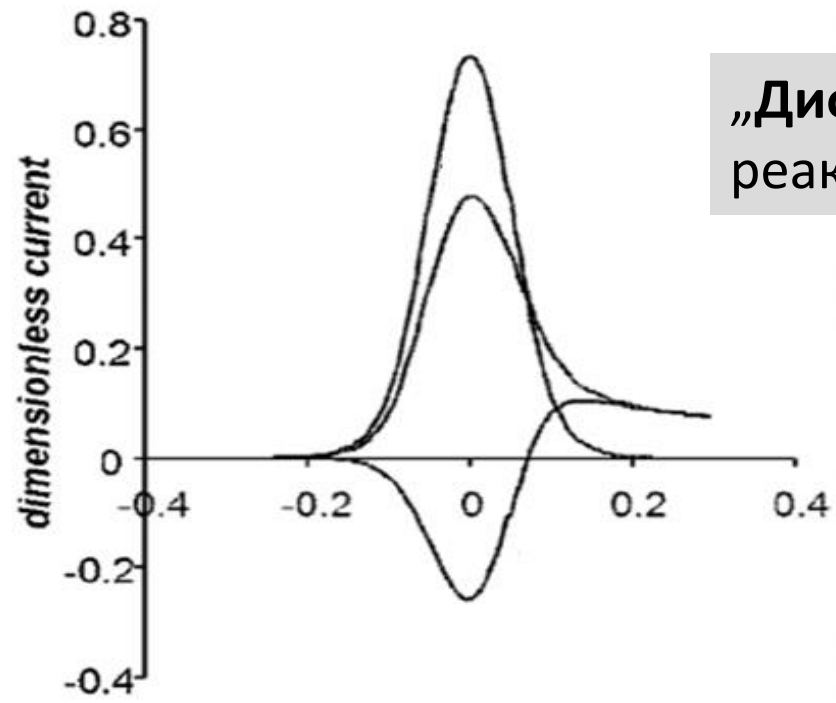
## -----пример за ензимска електродна површинска реакција-----



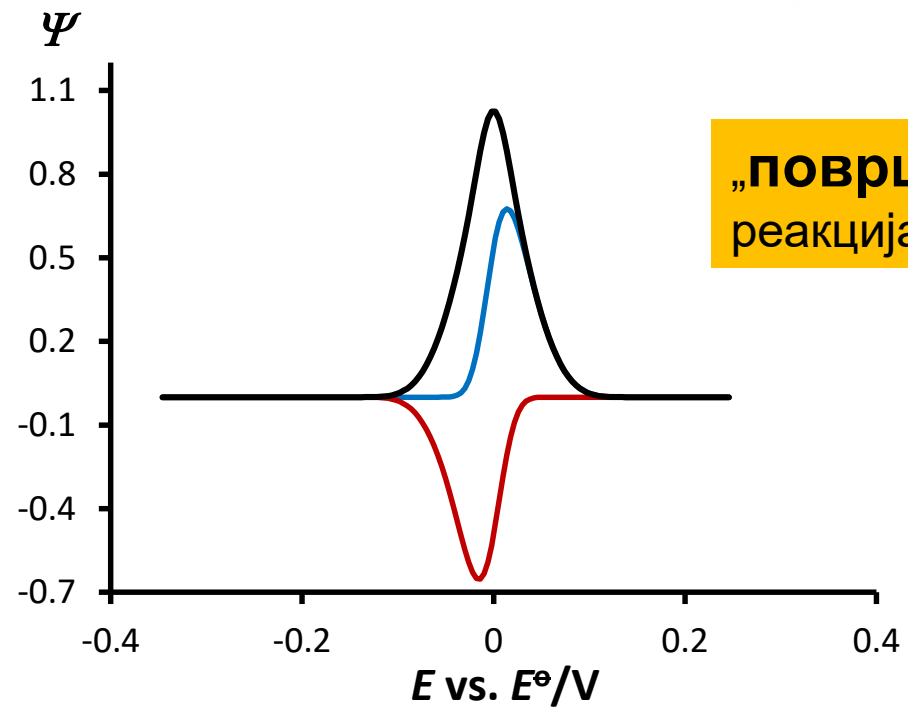
# Квадратно-БРАНОВА ВОЛТАМЕТРИЈА



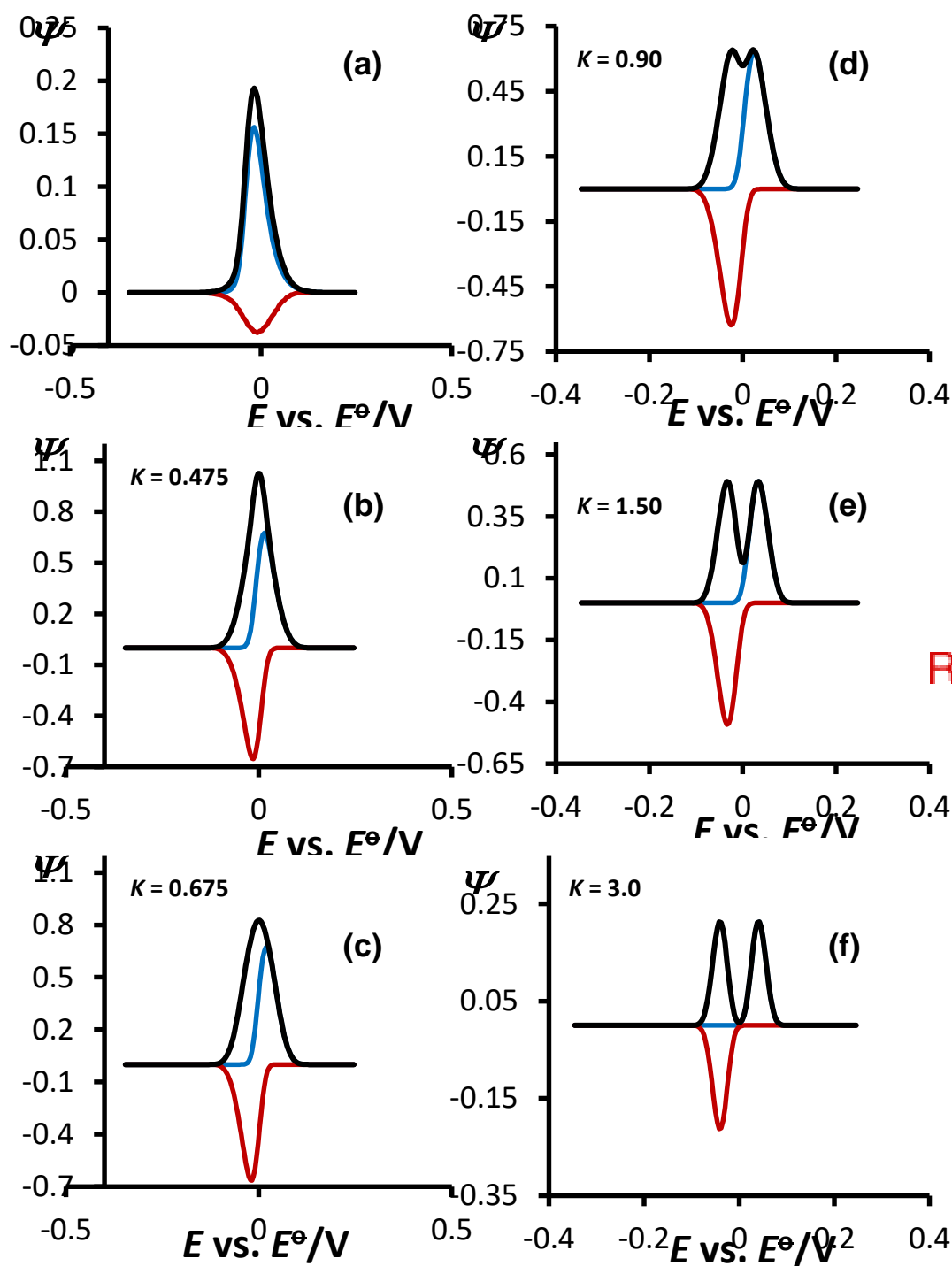
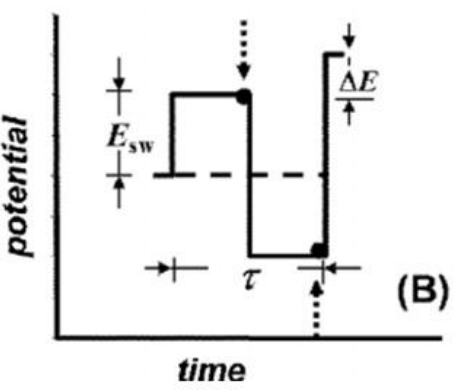
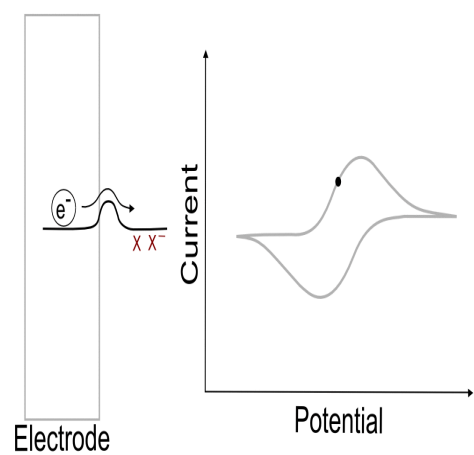
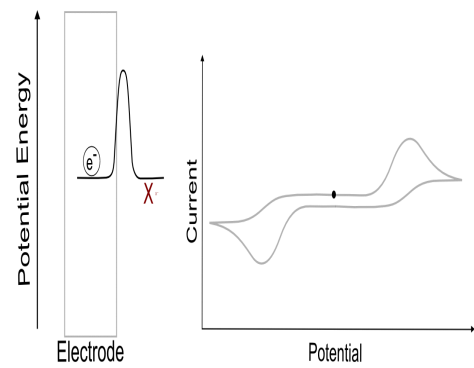




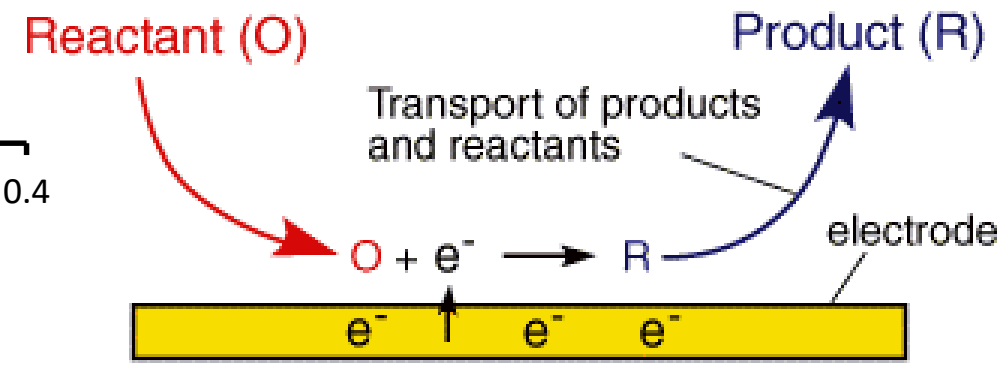
„Дифузиона,, електродна  
реакција

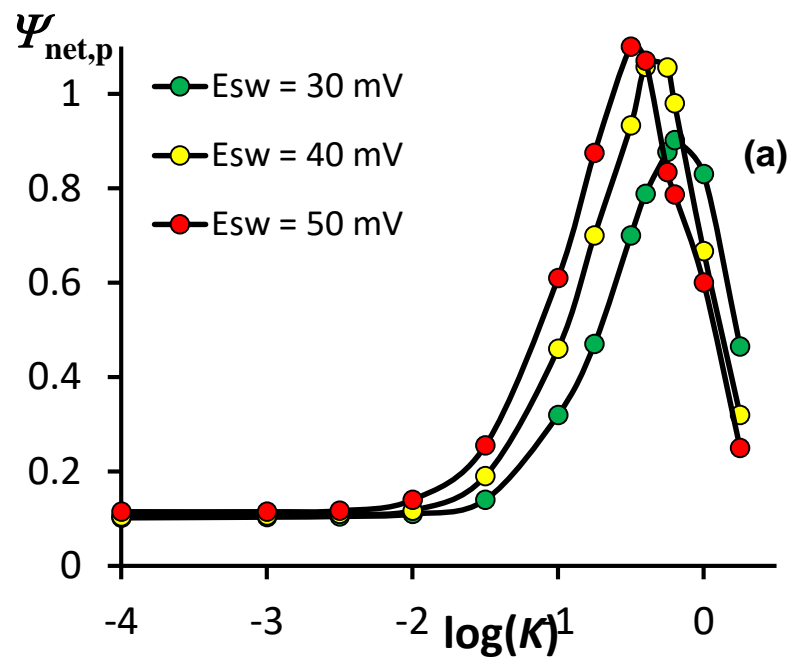
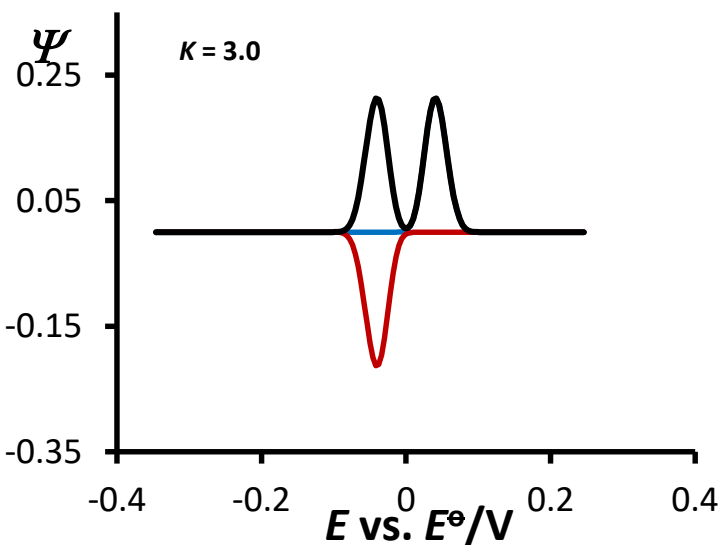
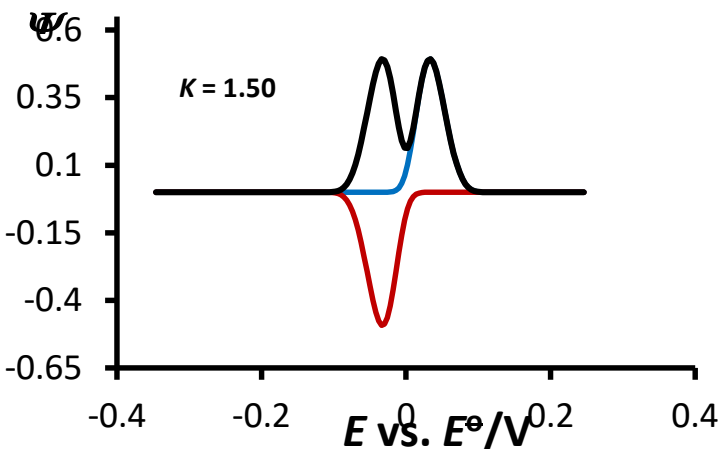


„површинска,, електродна  
реакција

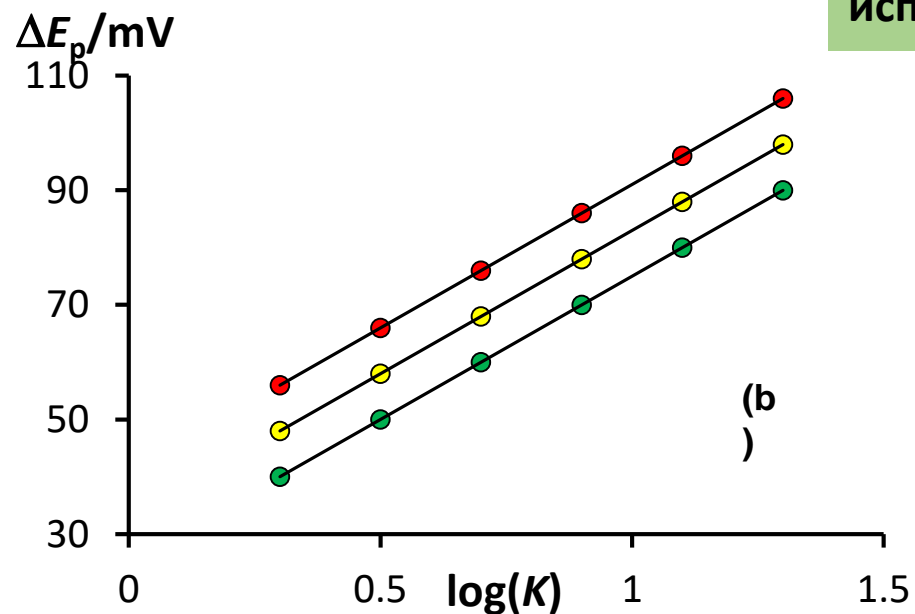


„обична,  
површинска,  
електродна  
Реакција----  
Влијание на  
**КИНЕТИКА НА ПРЕНОС на  
ЕЛЕКТРОНИ ВРЗ**  
Својствата на  
Квадратно-брановите  
волтамограми



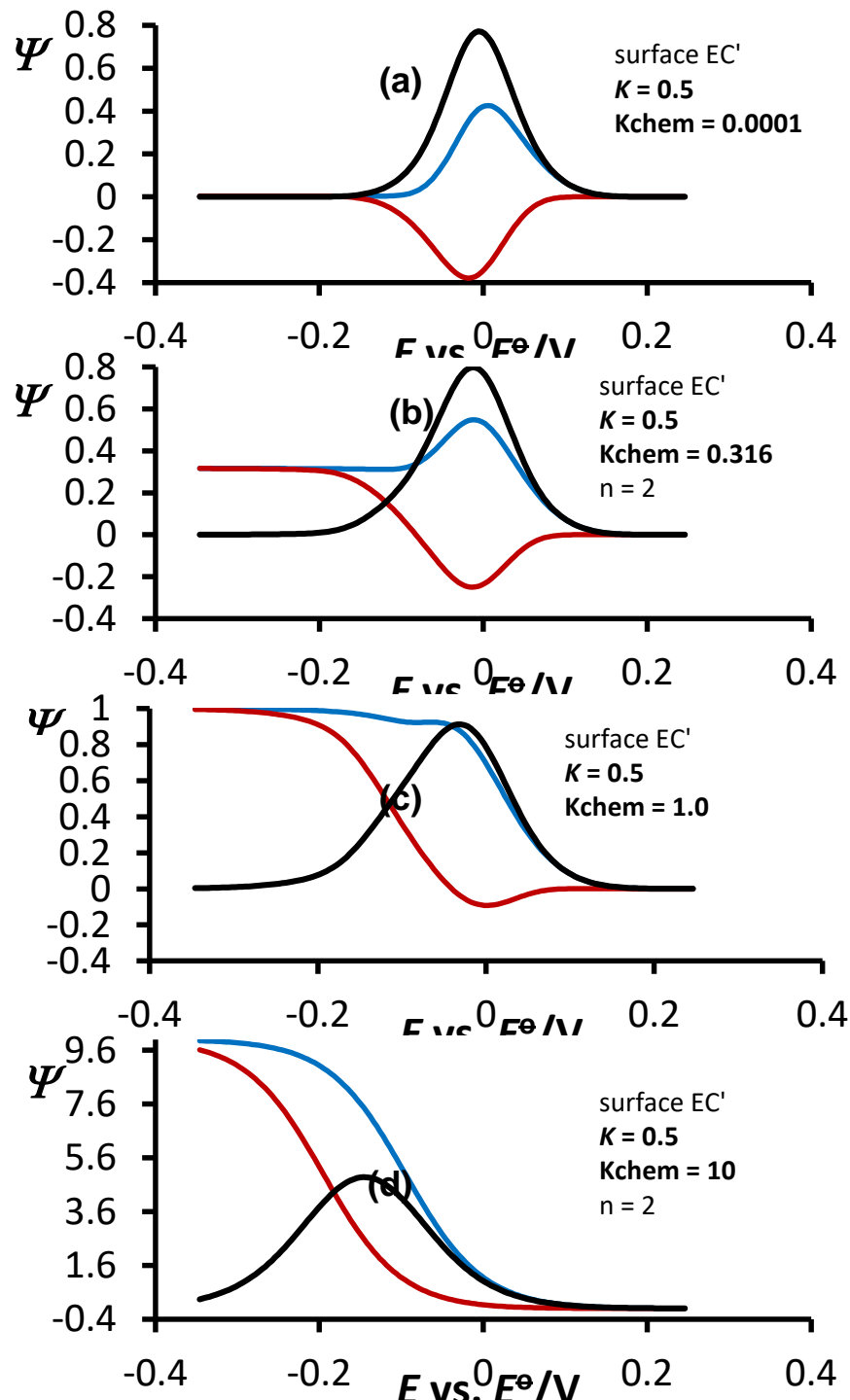


**Својство на  
Квазиреверзибилен  
Максимум-  
Погодно за  
Мерење на  
Кинетика на  
Електронски  
Трансфер  
Помеѓу  
Работна електрода  
И аналитот што се  
испитува**

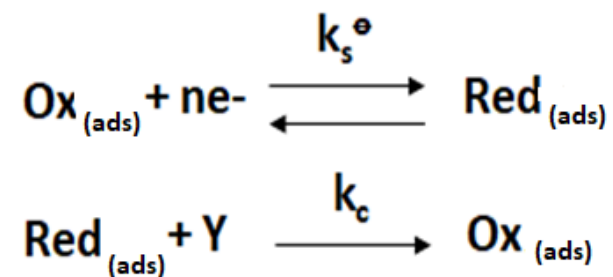


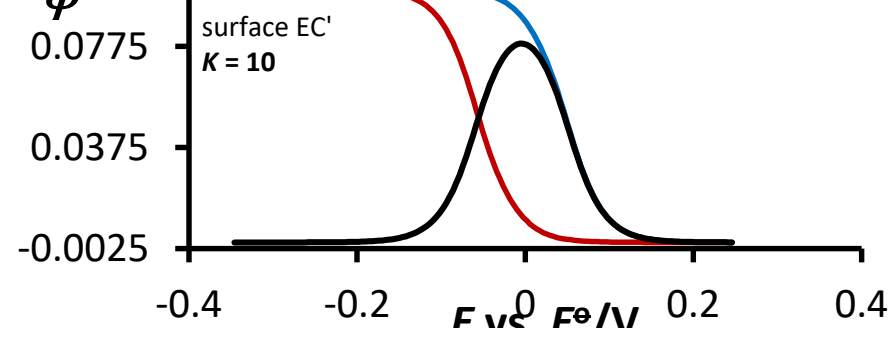
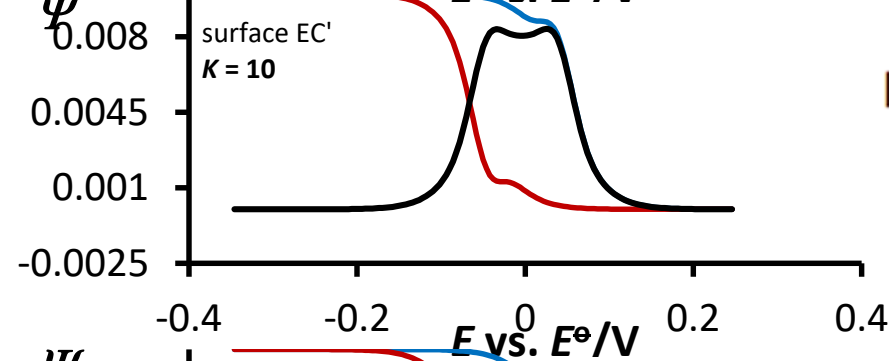
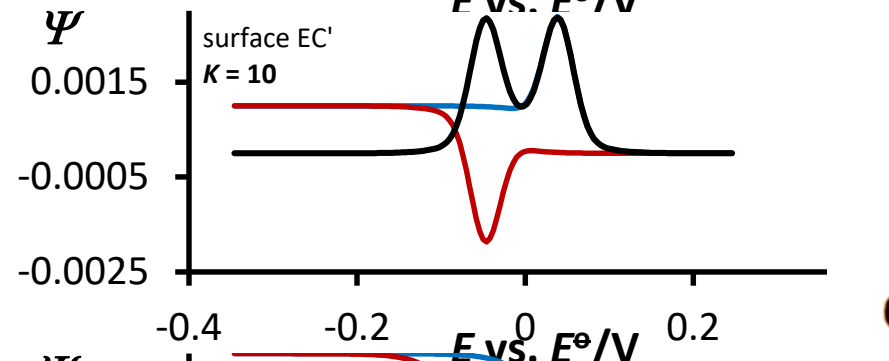
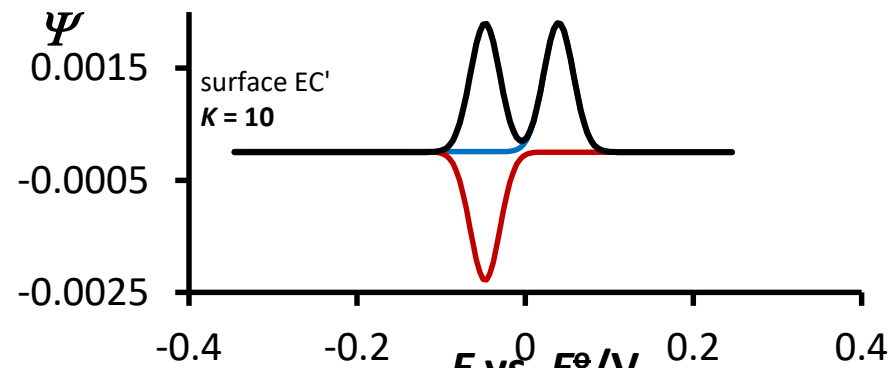
**„ЦЕПЕЊЕ„ на нет-SWV  
Одговор**

**---може да се употреби за  
Опредлеување на  
Кинетиката на  
Електродната реакција**

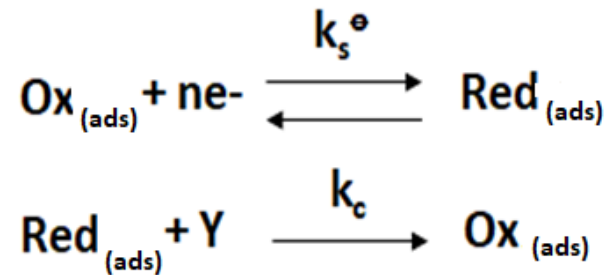


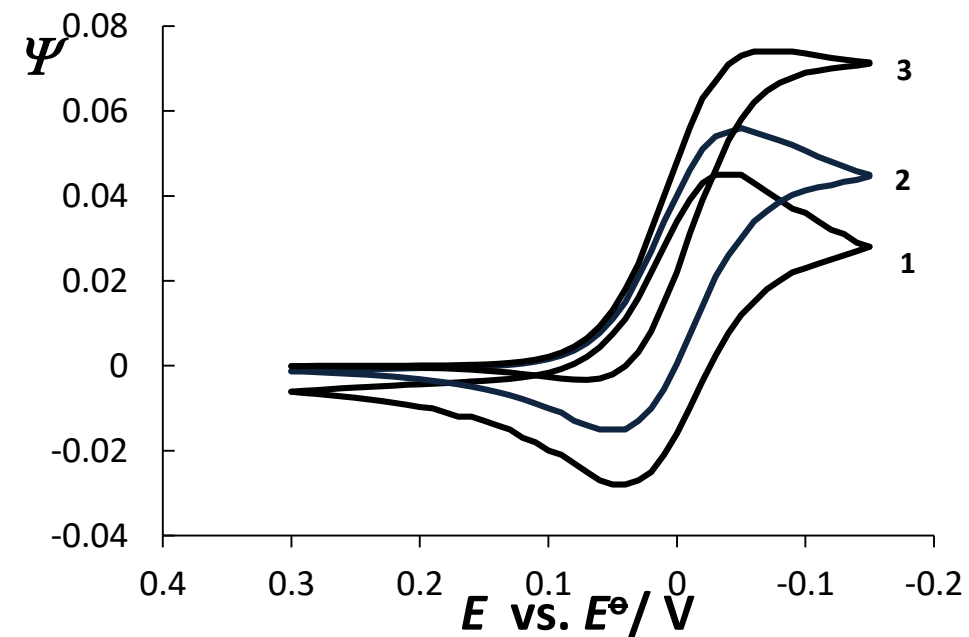
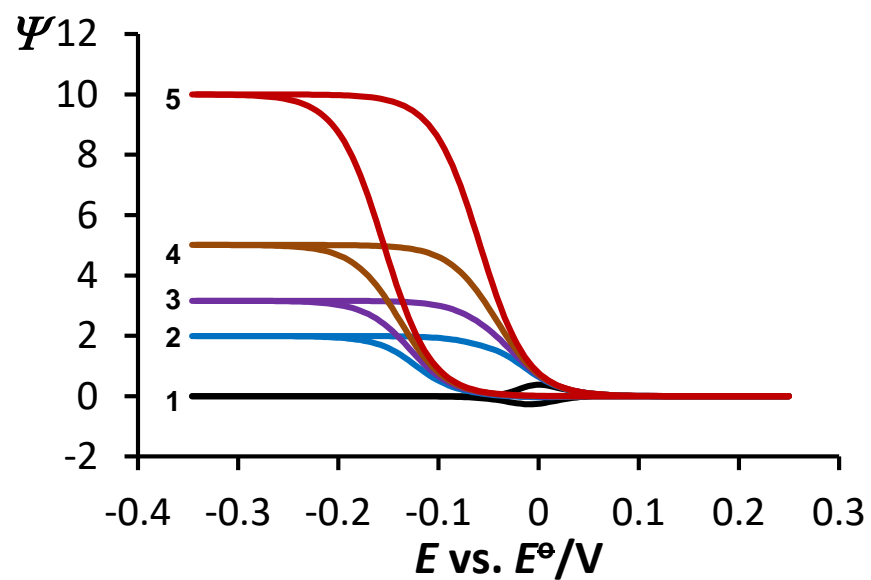
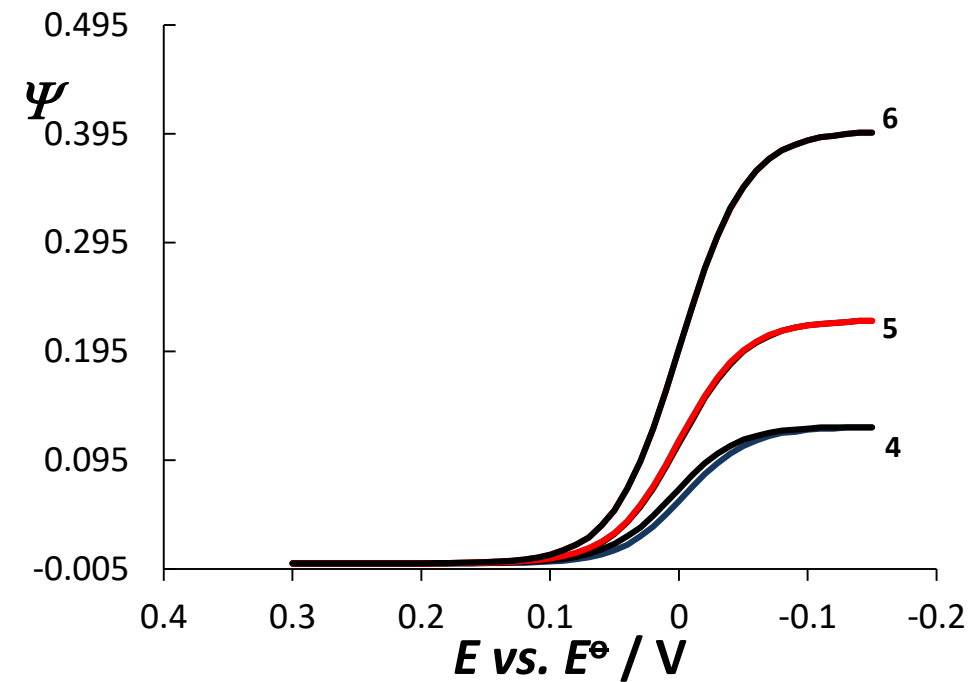
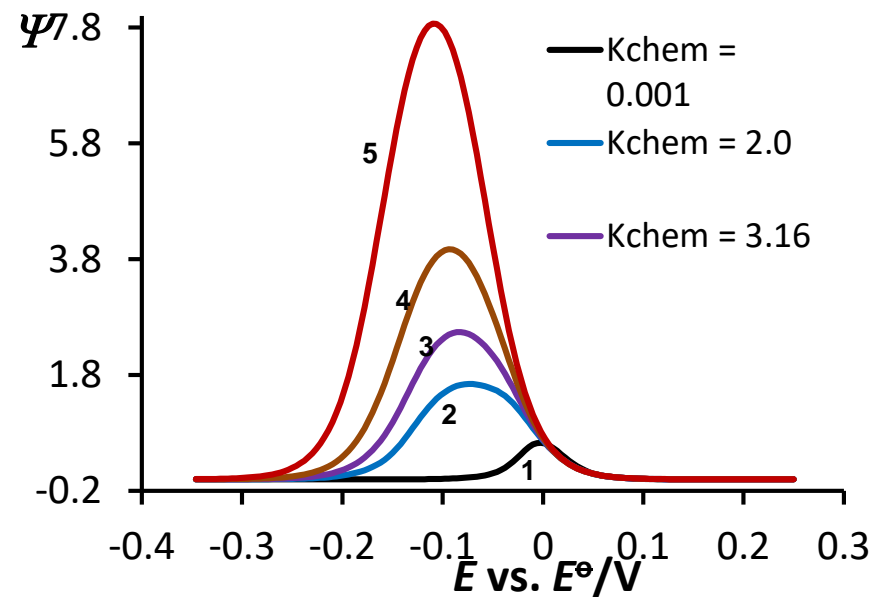
**Површинска  
КАТАЛИТИЧКА,,  
електродна  
Реакција—  
квазиревверзибилна**





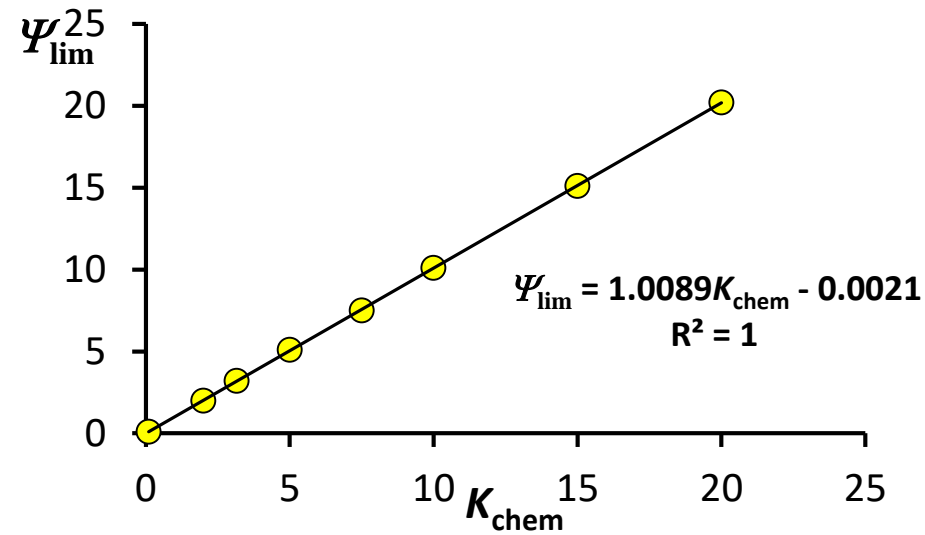
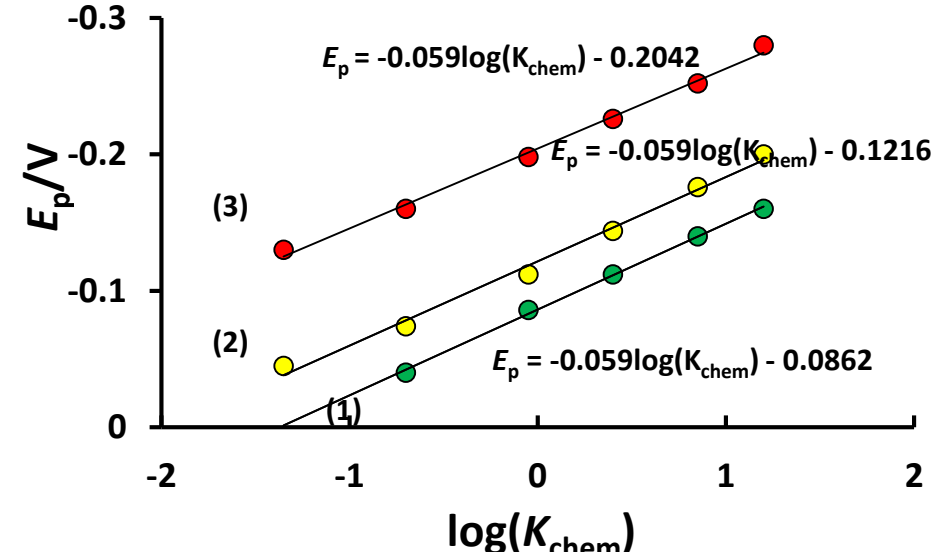
**Површинска  
КАТАЛИТИЧКА,  
РЕГЕНЕРАТИВНА  
електродна  
Реакција--брза**



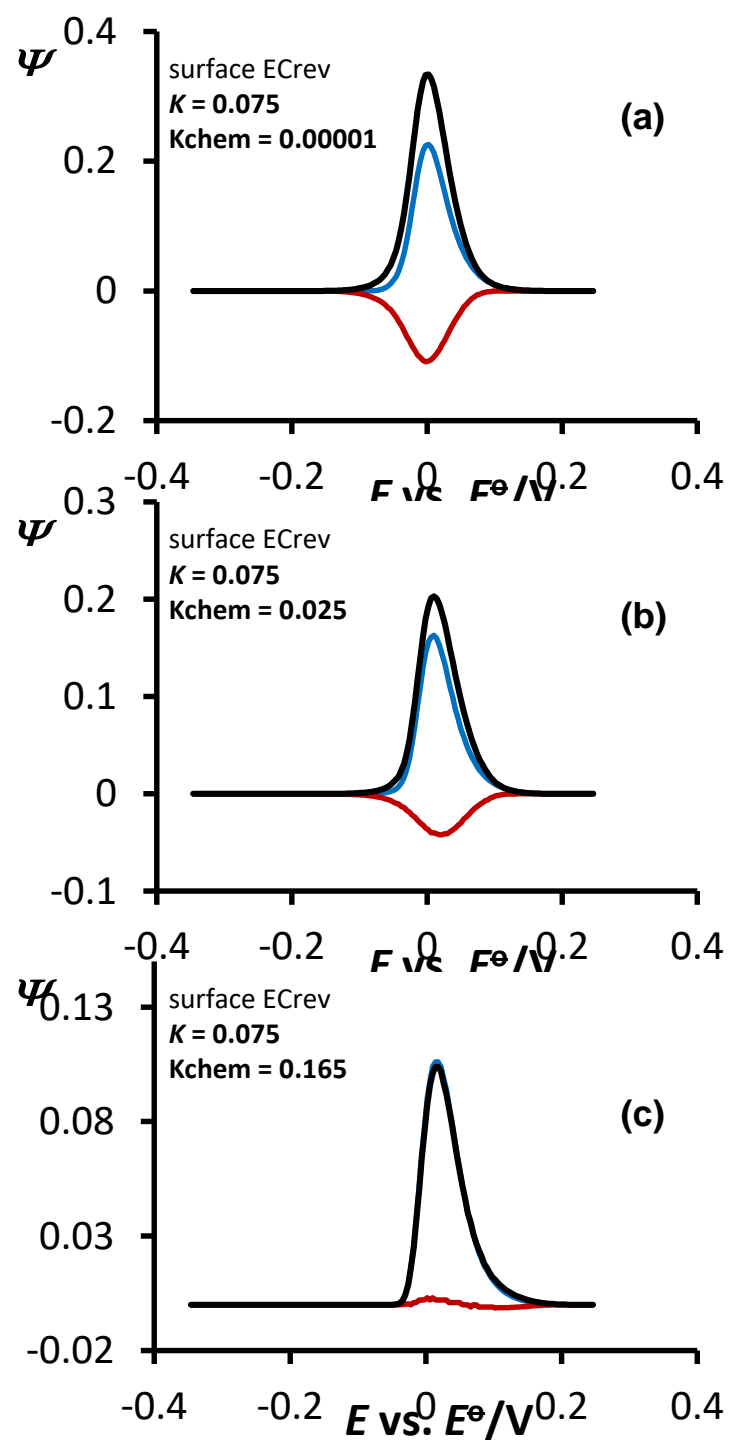


$K = 0.1; n = 2; \alpha = 0.5$

Surface EC'



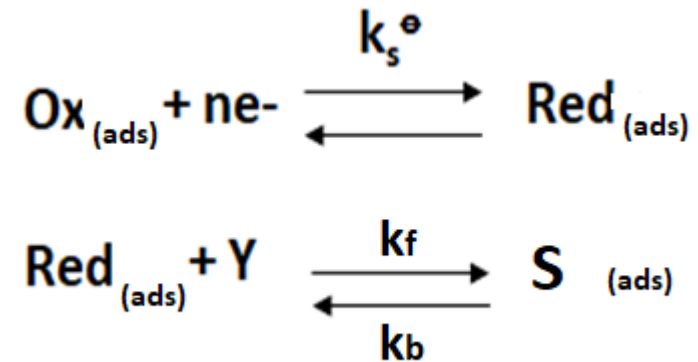


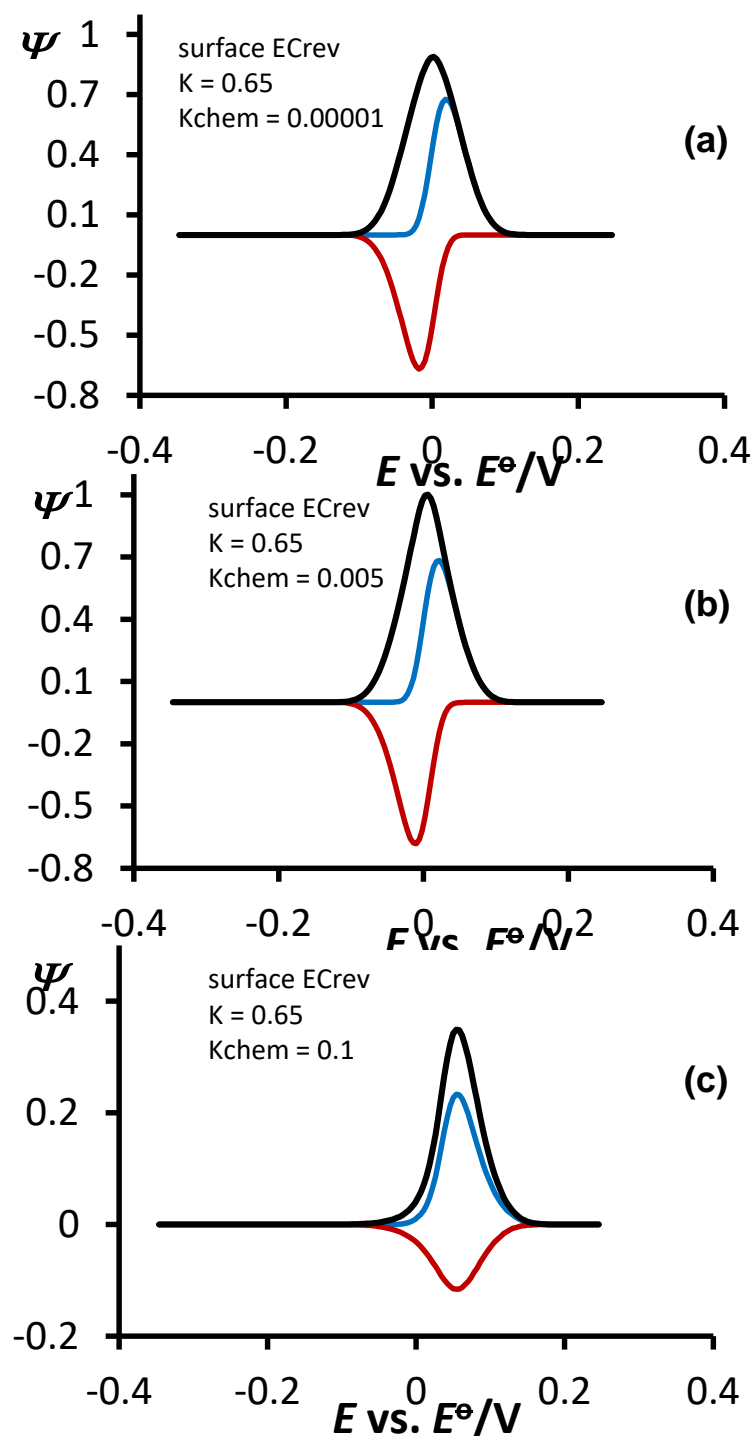


## Површинска ECrev

електродна  
 Реакција—спрегната  
 Со  
 ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
 Хемиска РЕАКЦИЈА

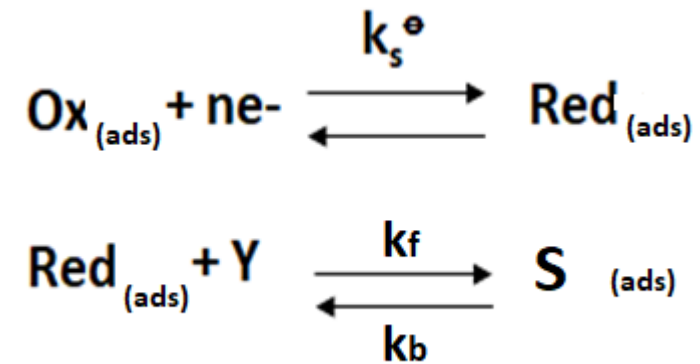
Квазиреверзибилна  
 Електродна реакција

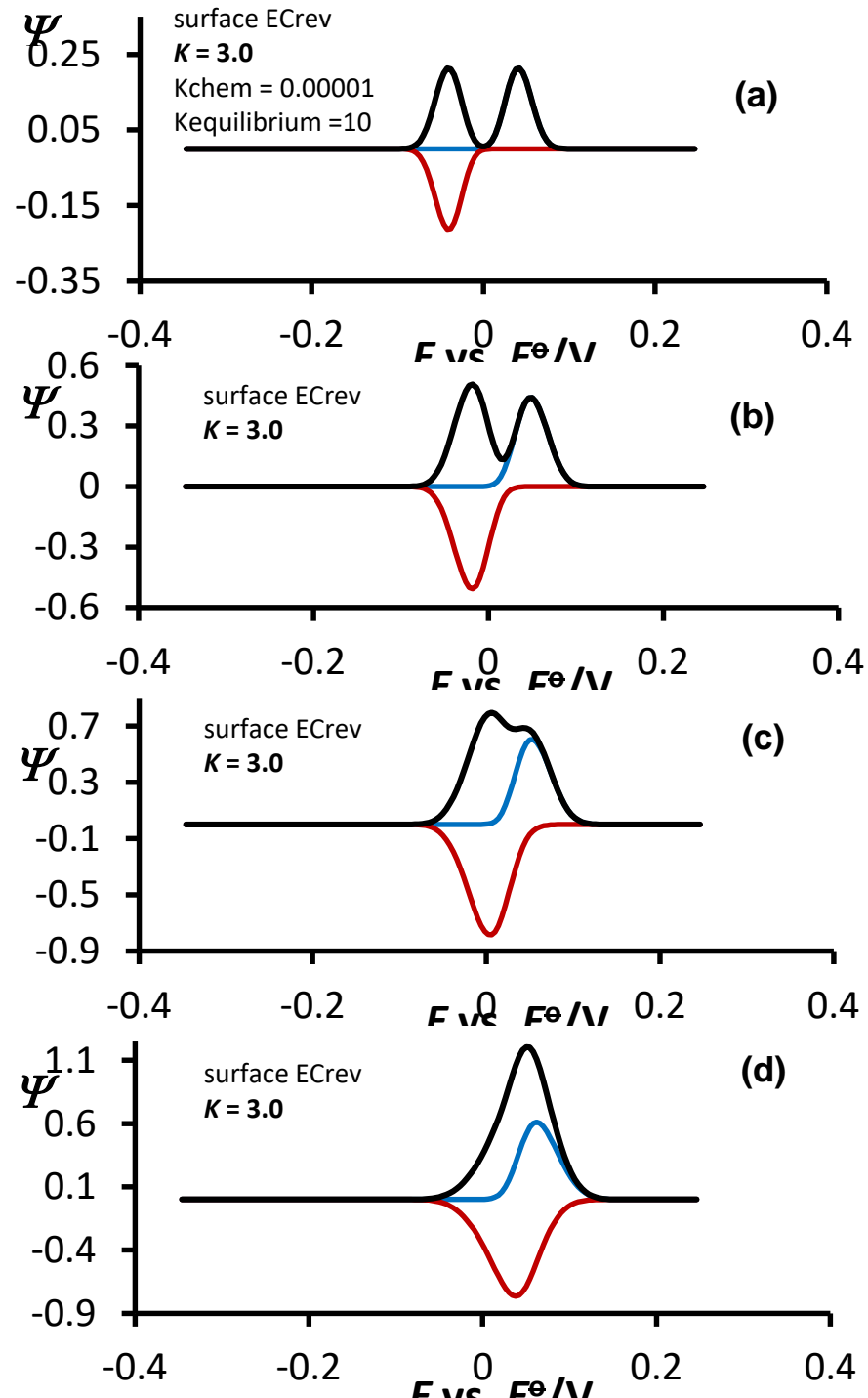




**Површинска  
ECrev**  
електродна  
Реакција—спрегната  
Co  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА

БРЗА  
Електродна реакција

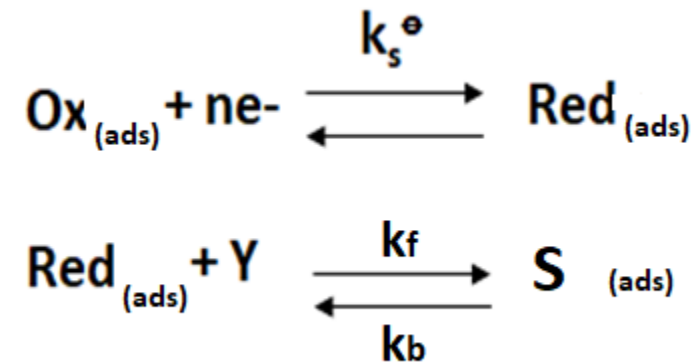


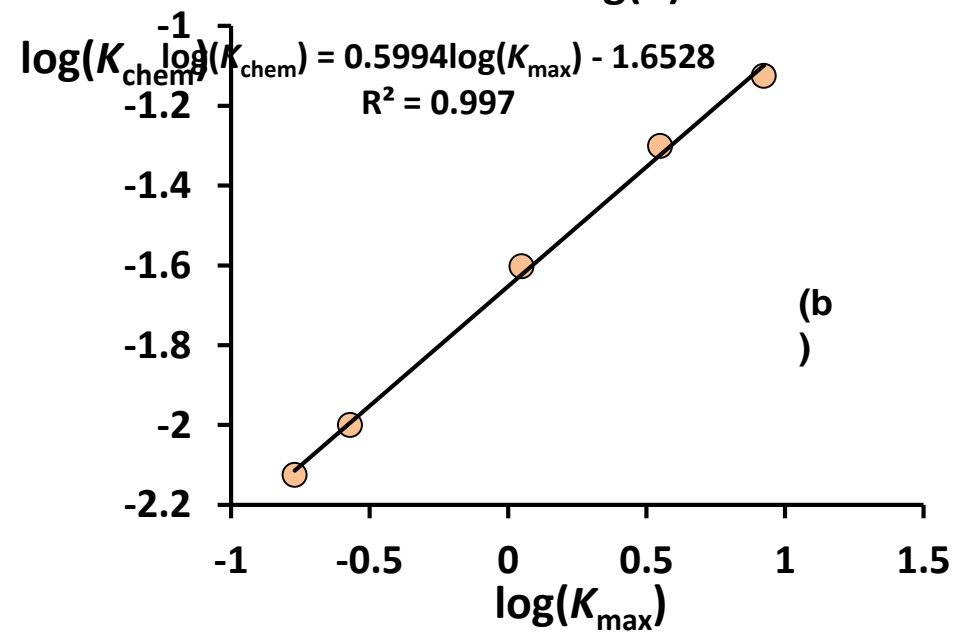
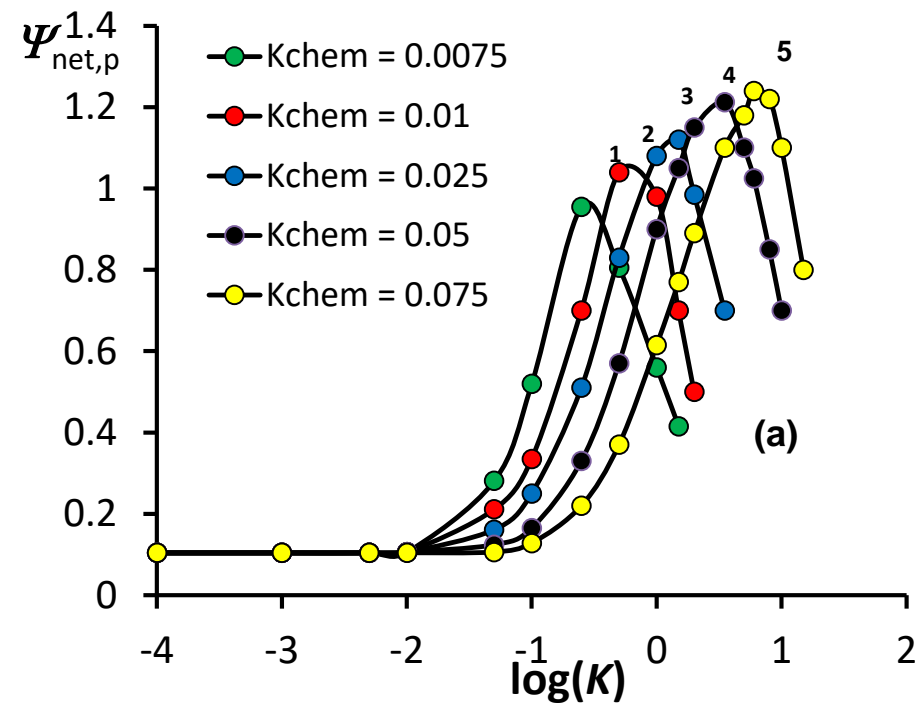


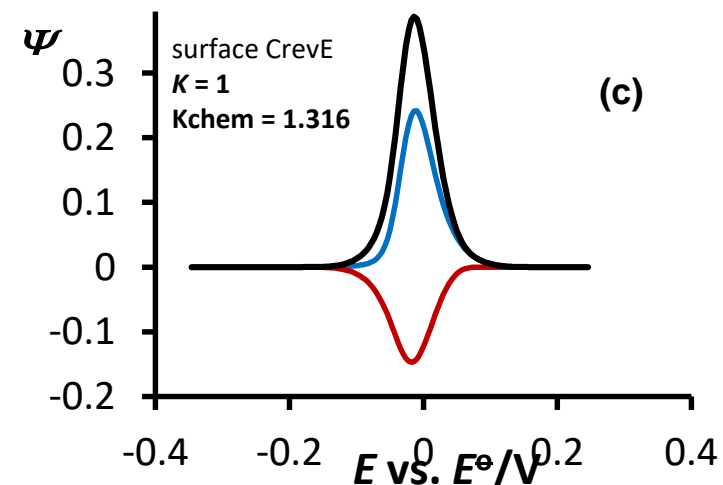
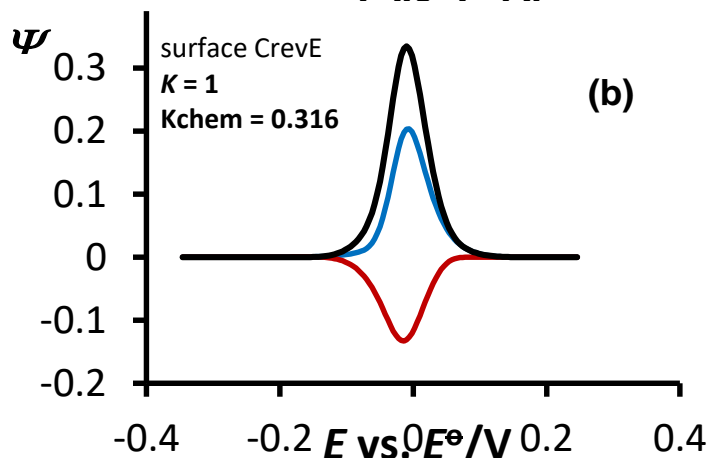
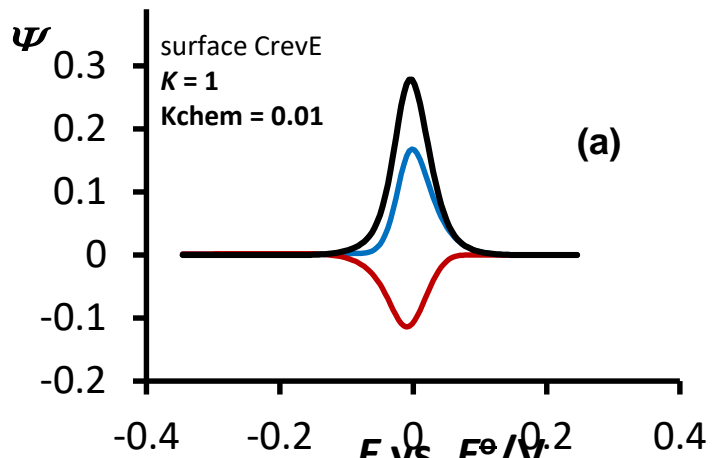
## Површинска ECrev

електродна  
 Реакција—спрегната  
 Со  
 ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
 Хемиска РЕАКЦИЈА

МНОГУ БРЗА  
 Електродна реакција



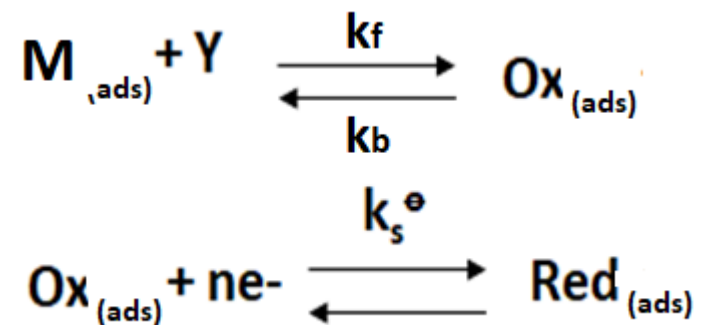


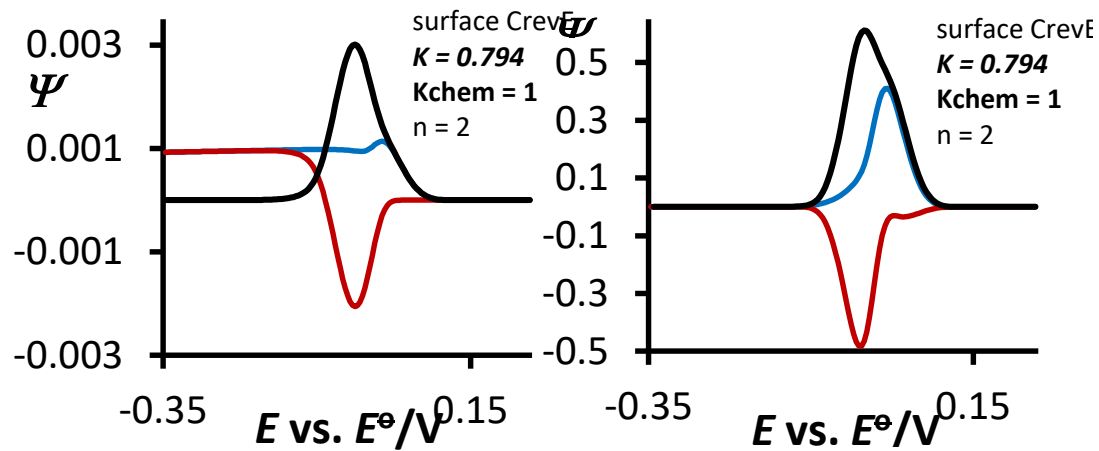


## Површинска CrevE

електродна  
 Реакција—спрегната  
 Со  
 ПРЕТХОДНА  
 Хемиска РЕАКЦИЈА

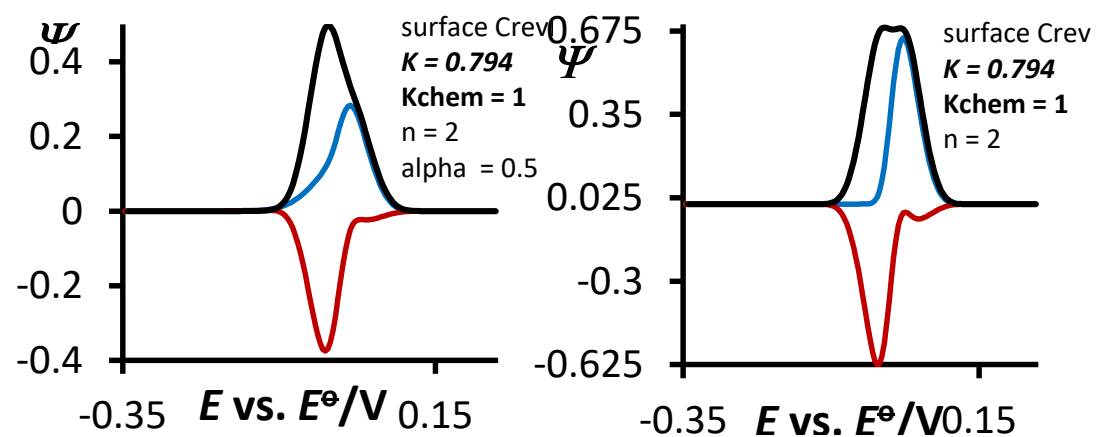
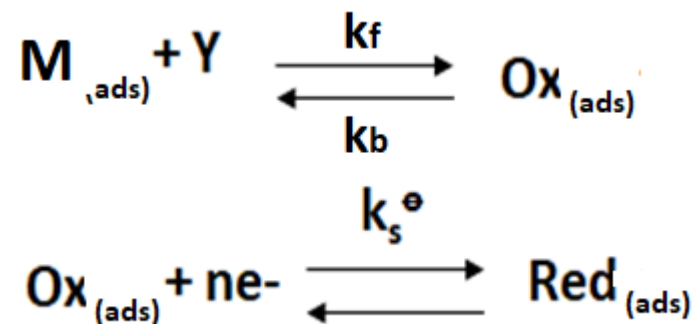
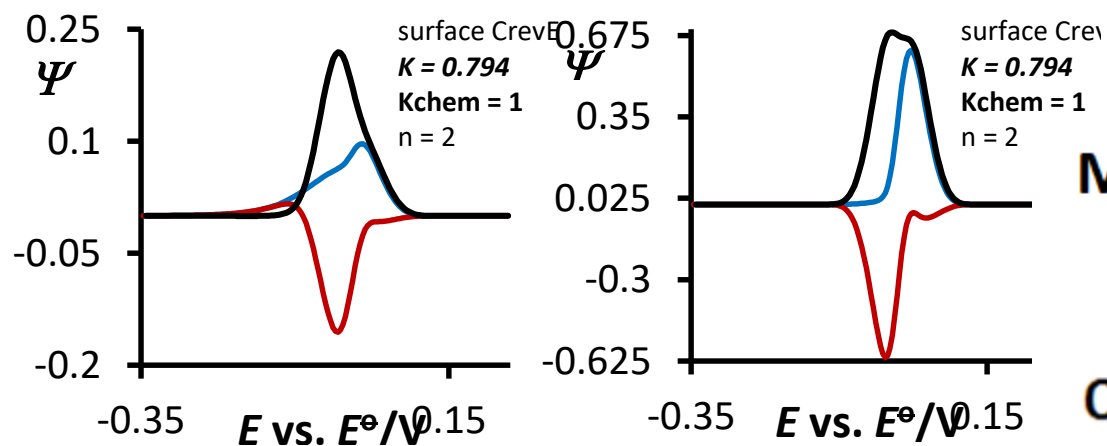
Квазиреверзибилна  
 Електродна реакција

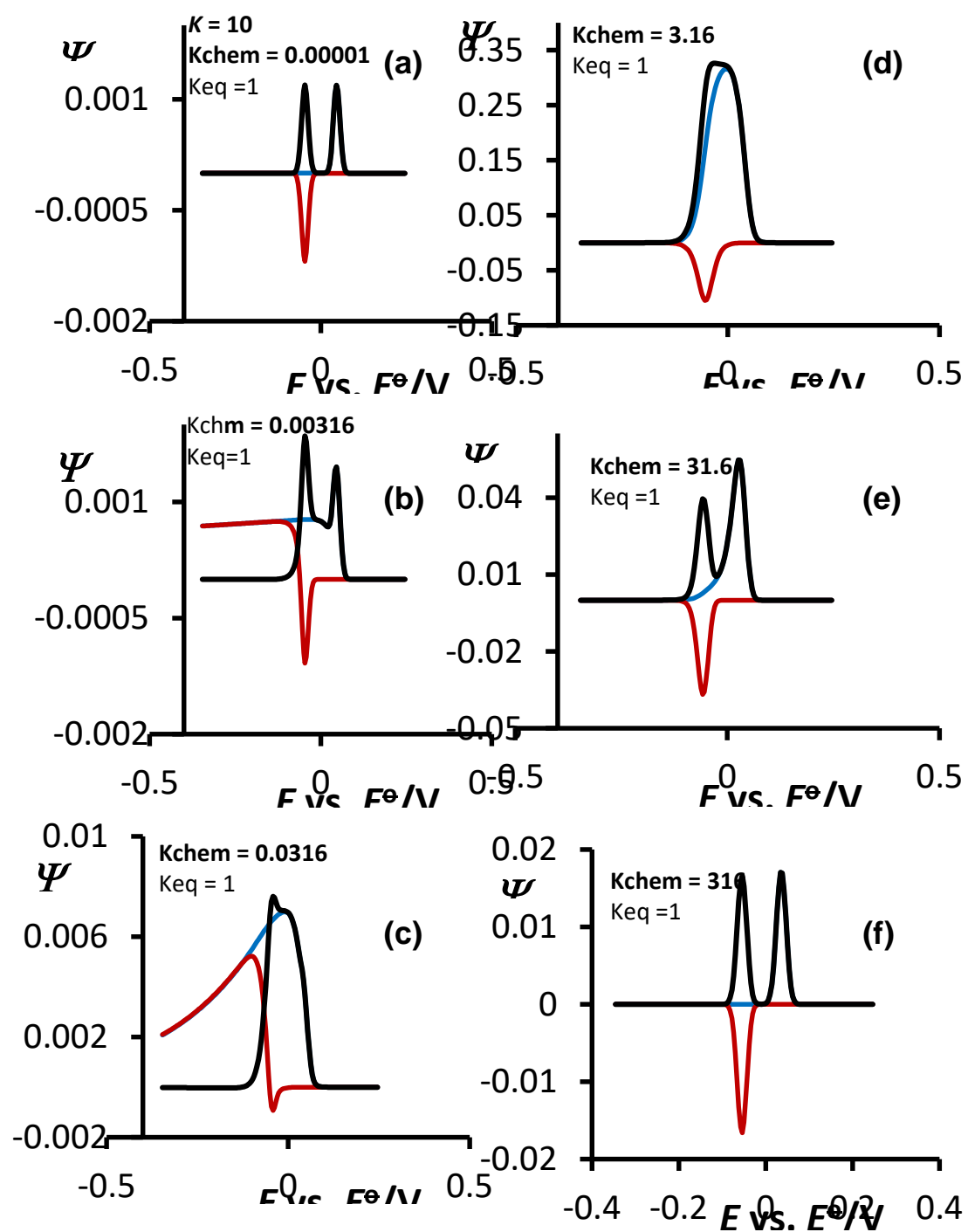




**EFFECT OF  $K_{chem}$**

at  $K_{eq}$  of 0.001





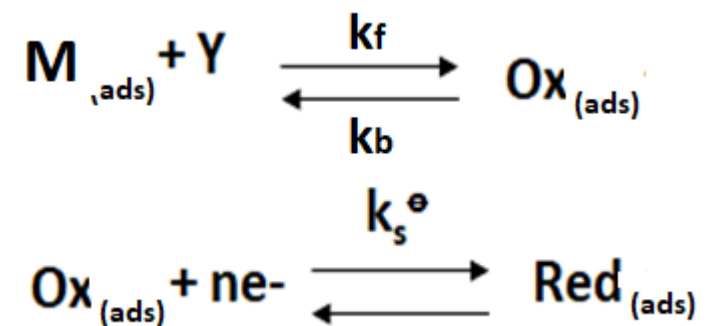
## Површинска CrevE

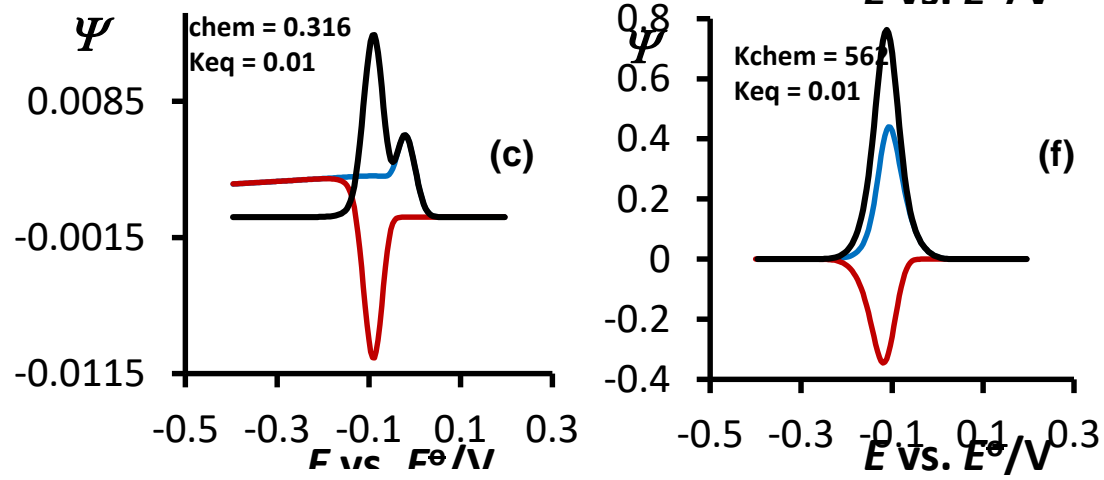
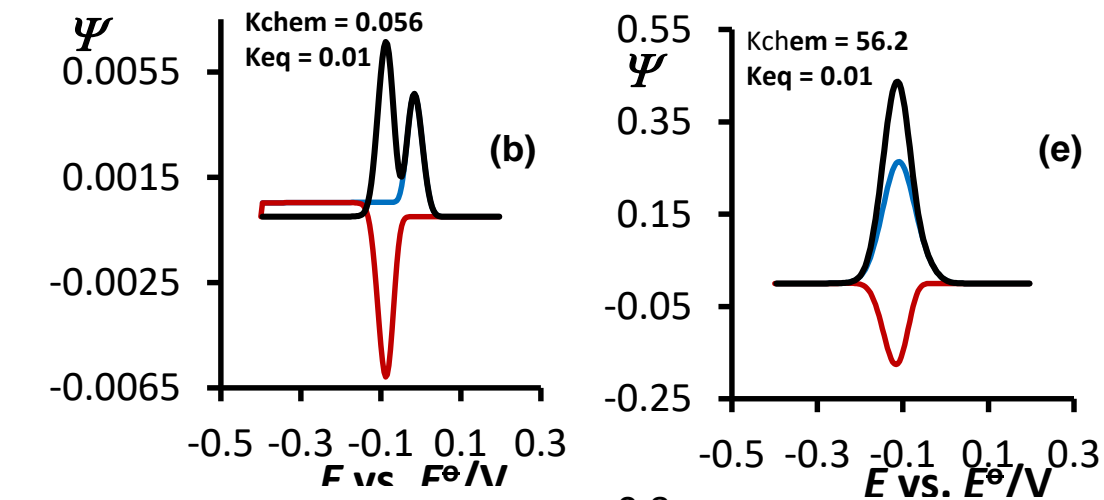
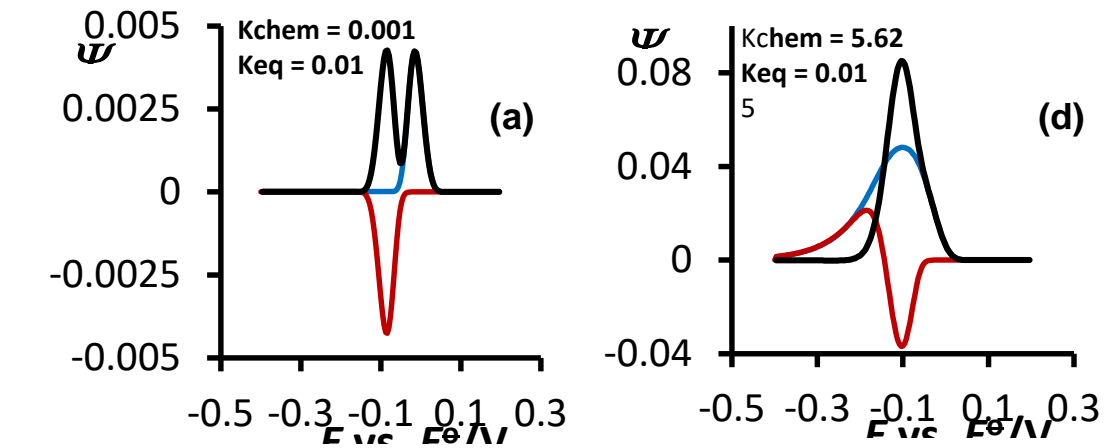
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПРЕТХОДНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА

МНОГУ БРЗА  
Електродна реакција

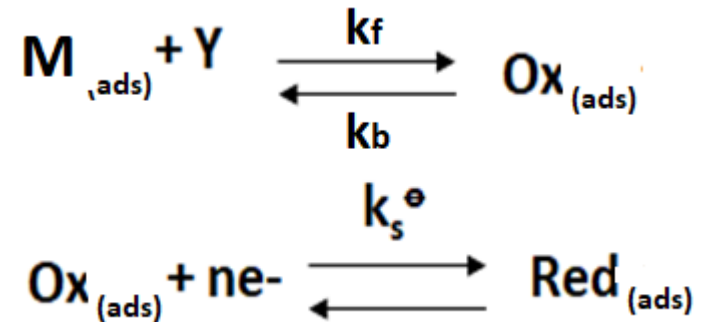
### EFFECT OF $K_{chem}$

at  $K_{eq}$  of 1.0





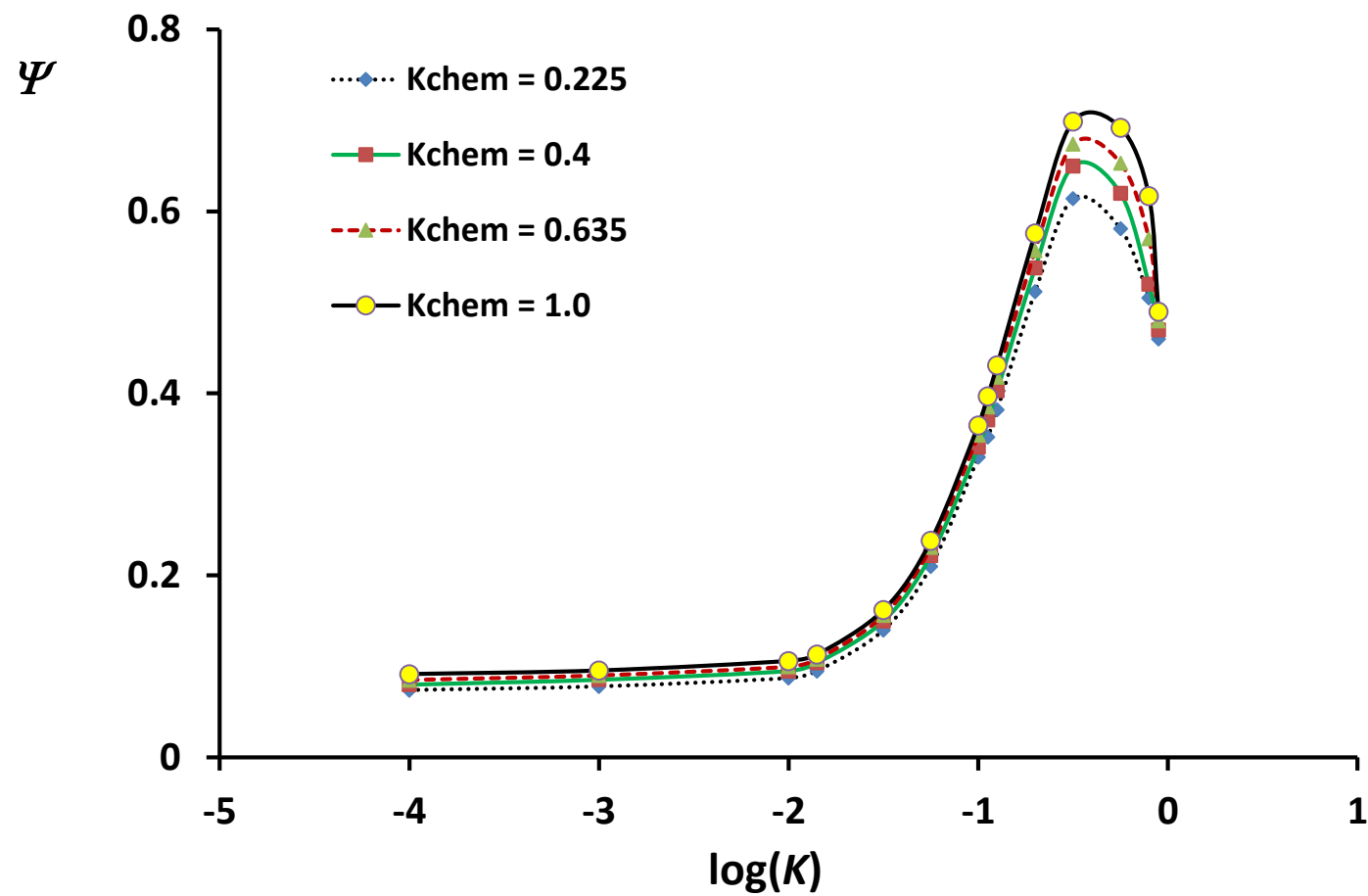
**EFFECT на  $K_{chem}$**   
 т.е. На кинетика на  
 Претходна хемиска реакција  
 НО....  
 при  **$K_{eq}$  of 0.01**





Surface CrevE

$K_{eq} = 1; n = 2.$



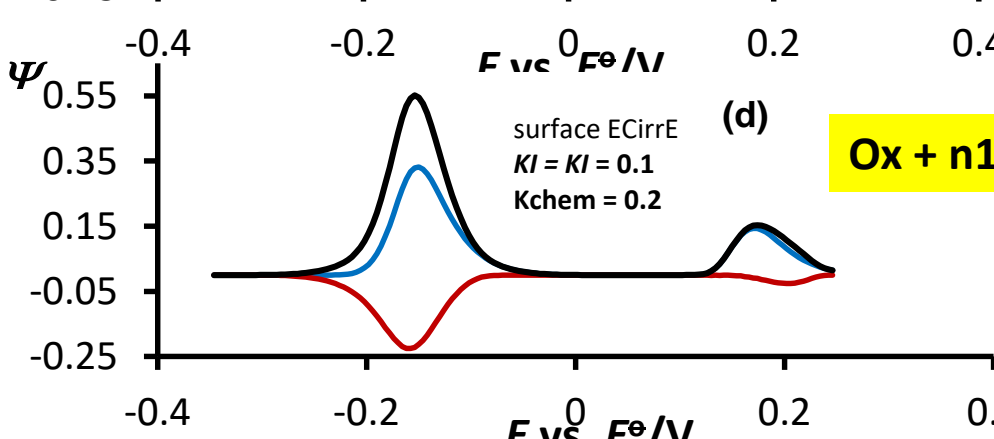
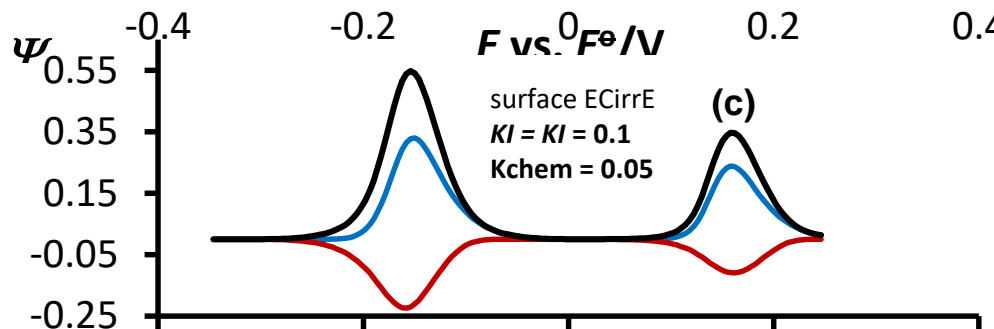
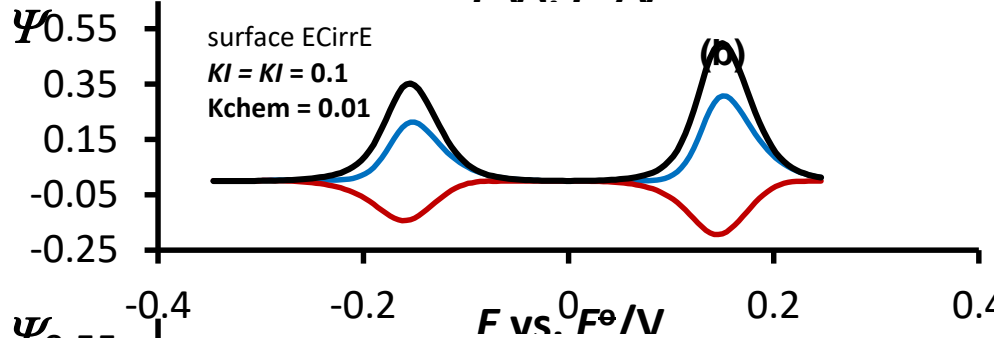
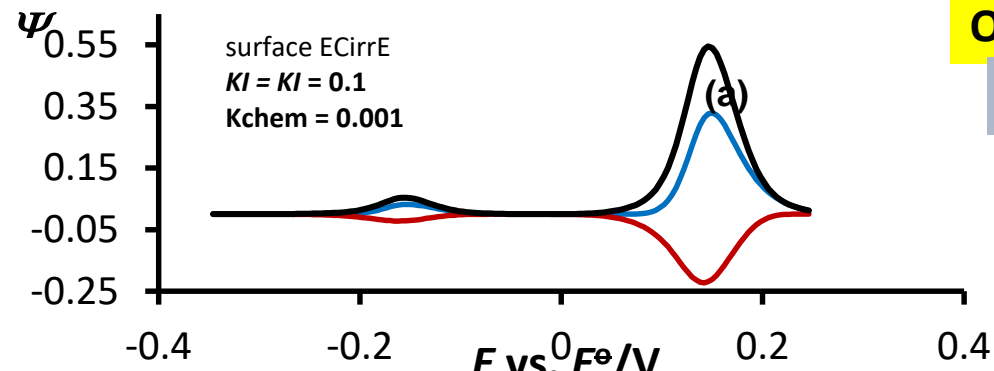
# Квадратно-бранова Волтаметрија

## На ДВОСТЕПЕНИ ПОВРШИНСКИ ЕЛЕКТРОДНИ РЕАКЦИИ----

Кај ензими со кинонски  
активен дел или некои

роливалентни

Метални катјони на  
Mo, Mn, V



E1-прва ел.реак

E2-втора ел реак

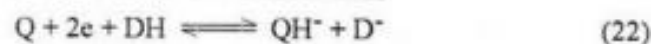
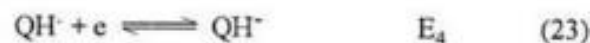
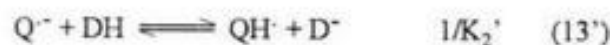
## Површинска ECirrE

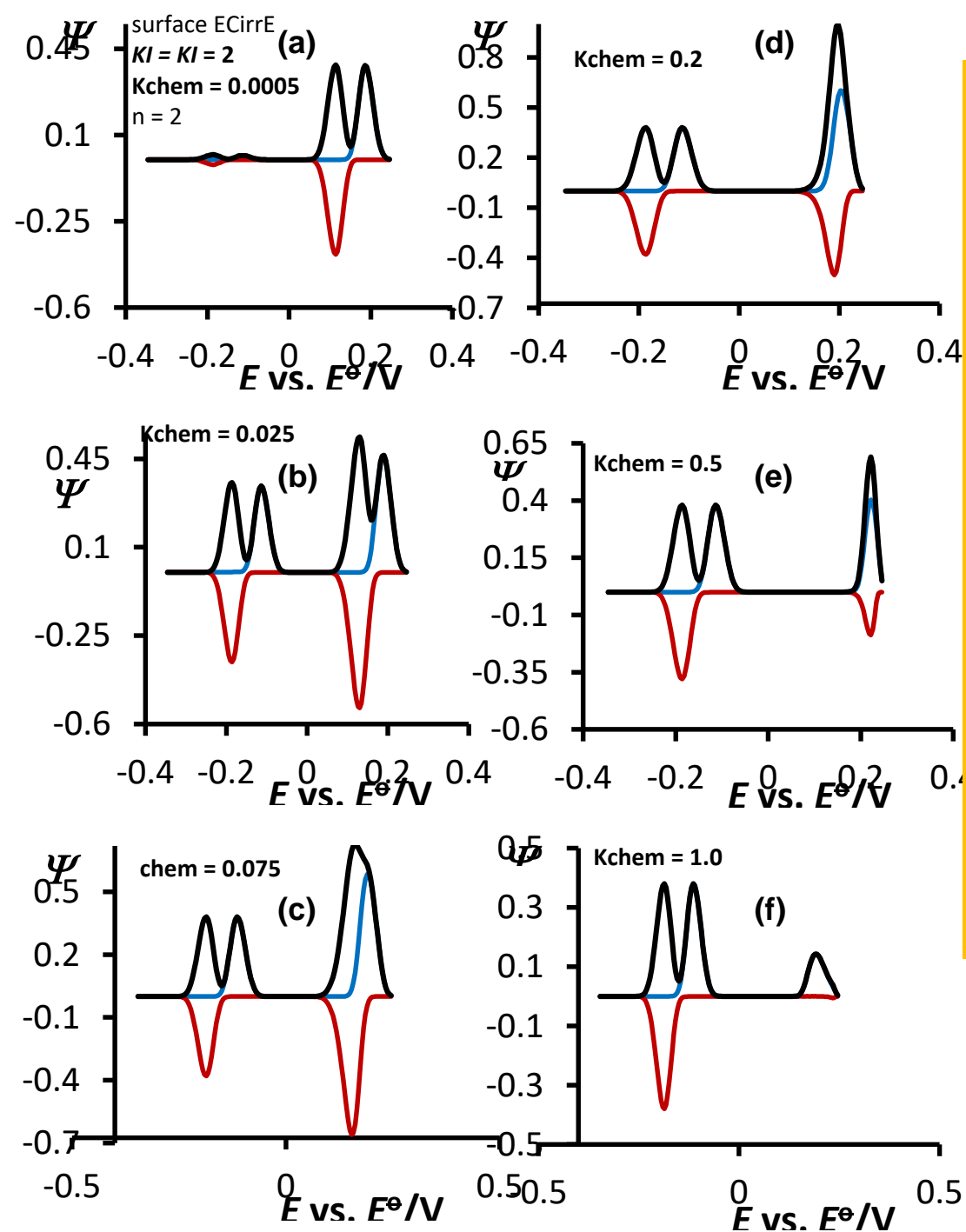
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ИНТЕРЕДИЕРНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА

Сите до Адсорбирана состојба



### ECE MECHANISM



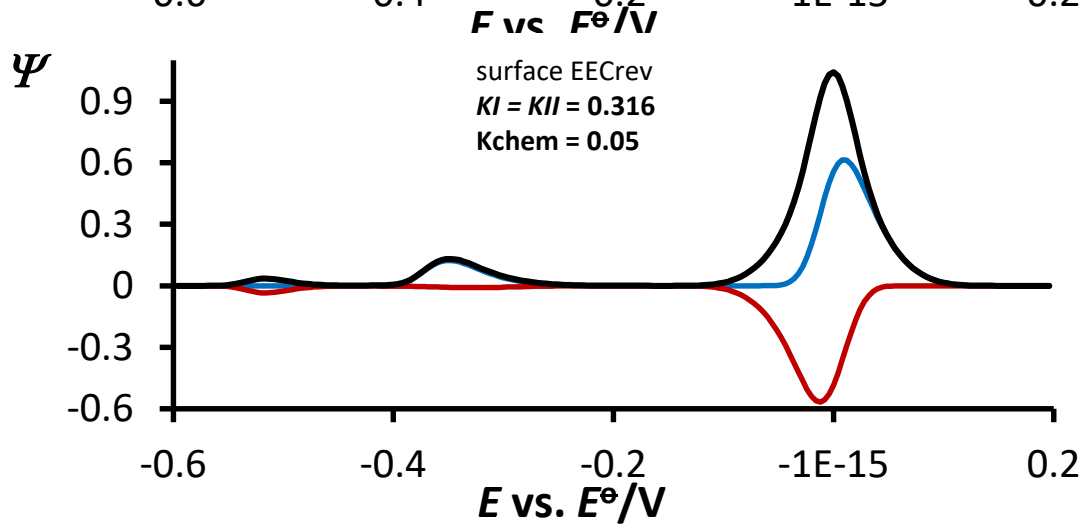
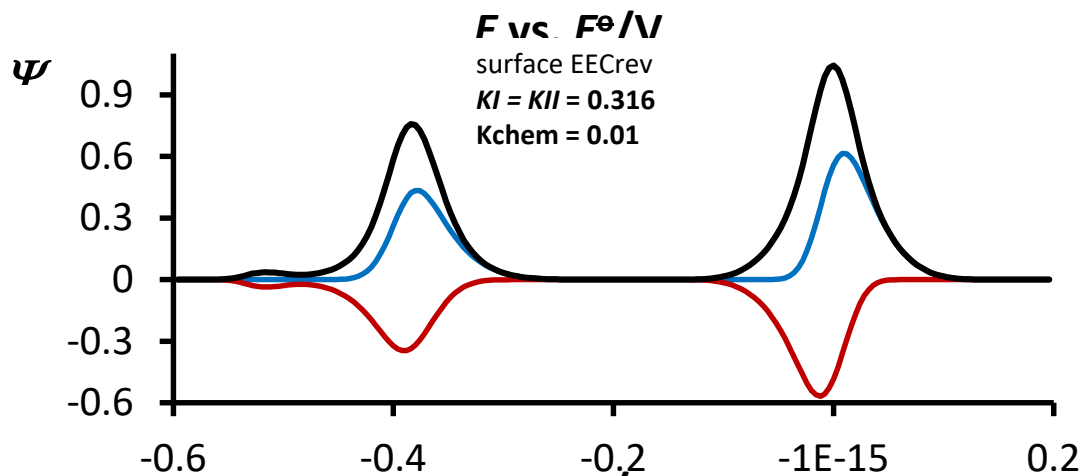
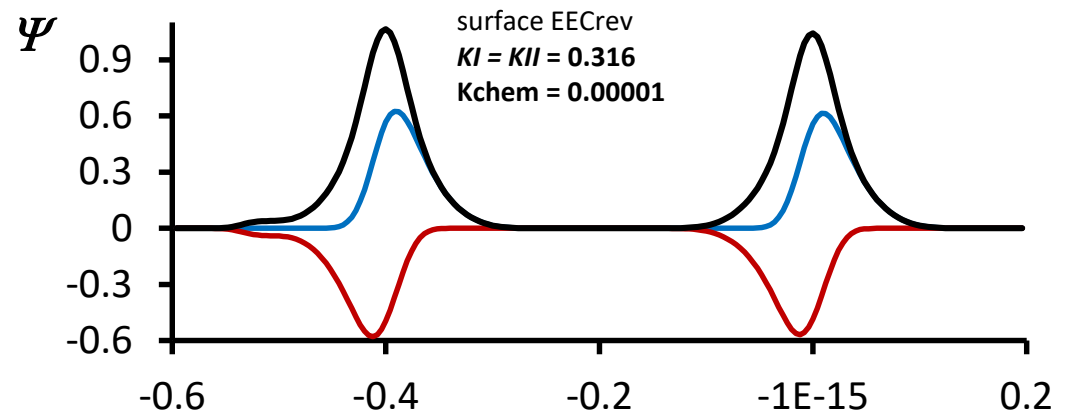


## Површинска ECirrE

Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со

ИНТЕР-МЕДИЕРНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
ХЕМИСКАТА  
РЕАКЦИЈА

кај  
МНОГУ БРЗИ  
Електродни реакции



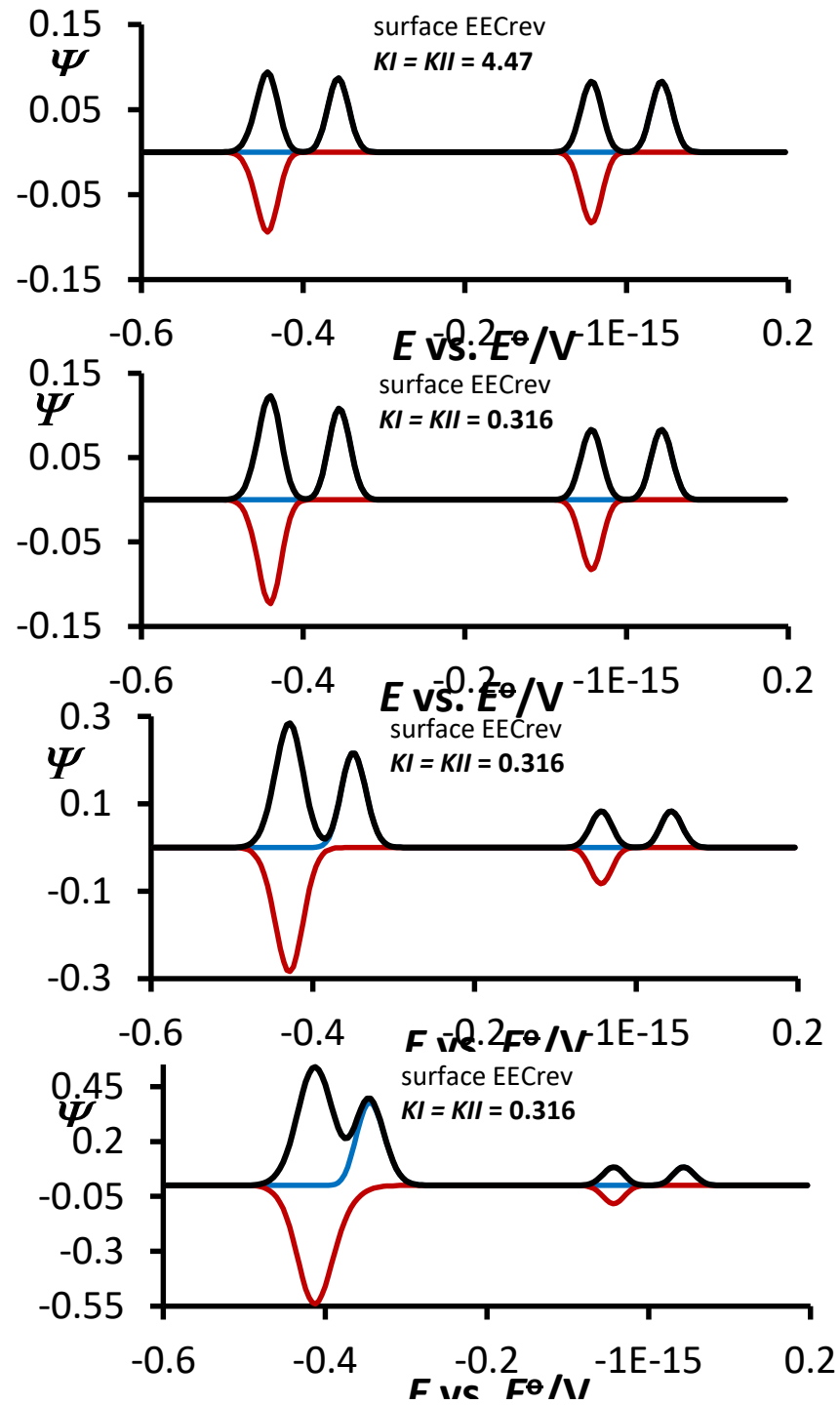
## Површинска EECrev

Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со

ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА

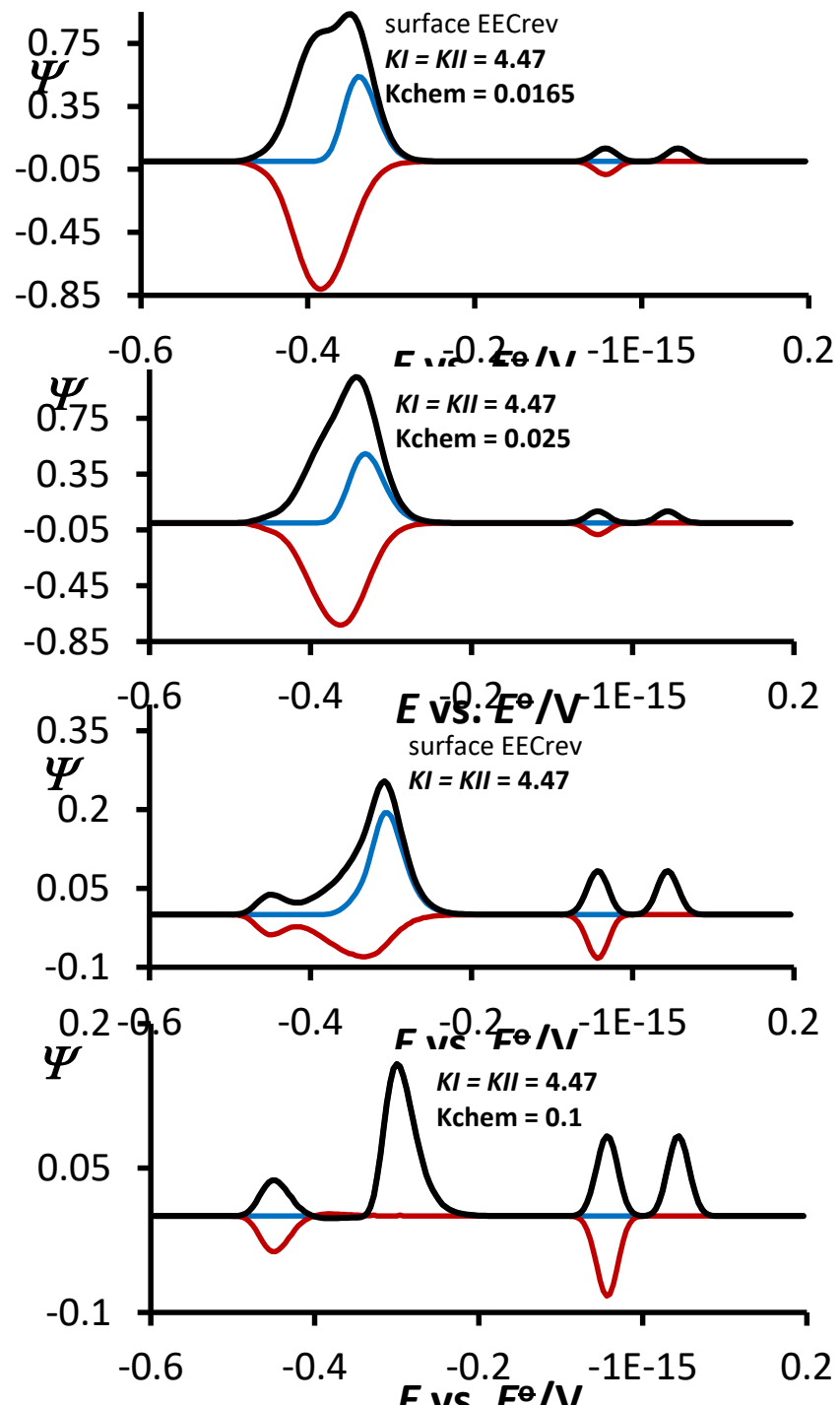
ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
ХЕМИСКАТА  
РЕАКЦИЈА

кај  
УМЕРЕНО БРЗА  
Електродна реакција



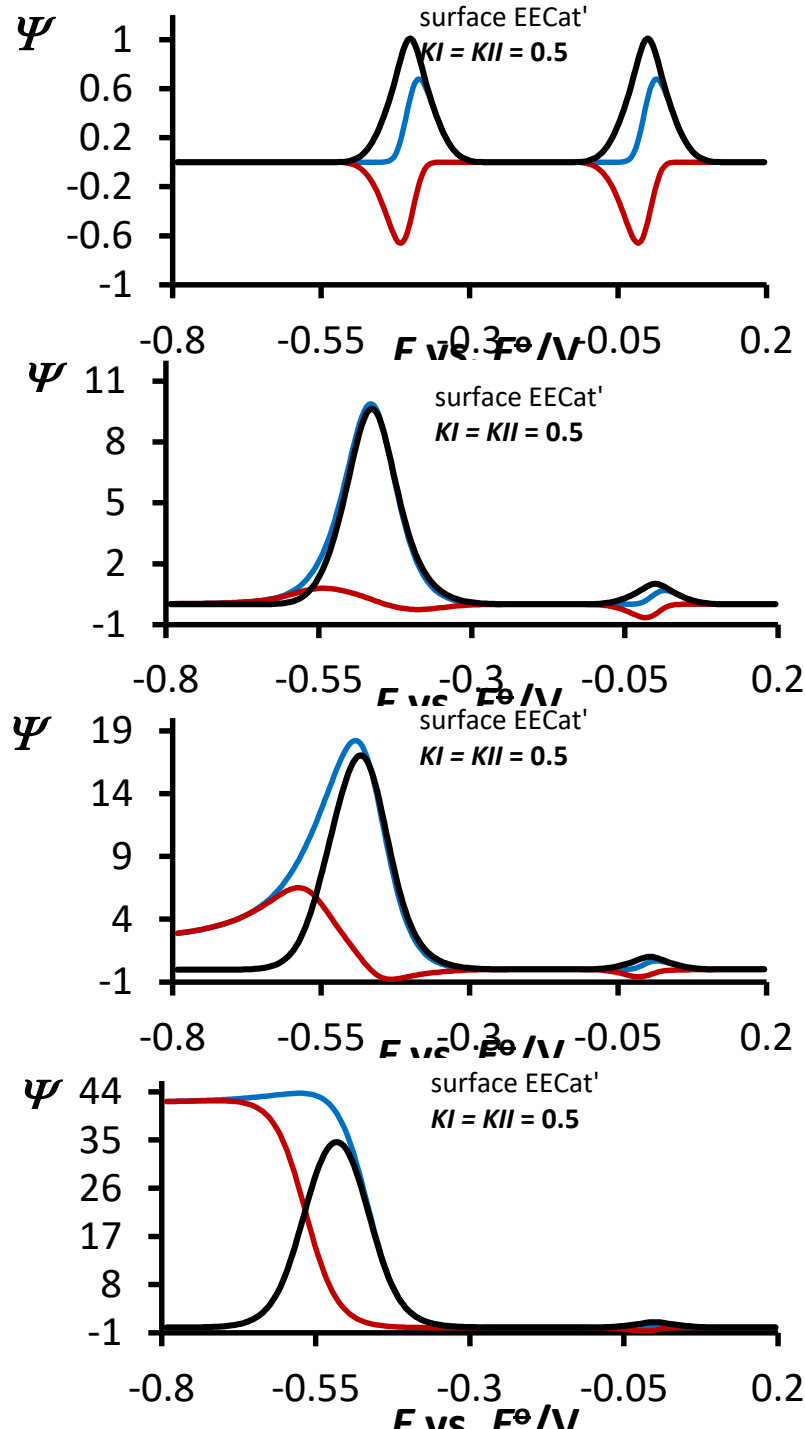
## Површинска EECrev

Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Co  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
ХЕМИСКАТА  
РЕАКЦИЈА  
кај  
МНОГУ БРЗА  
Електродна реакција

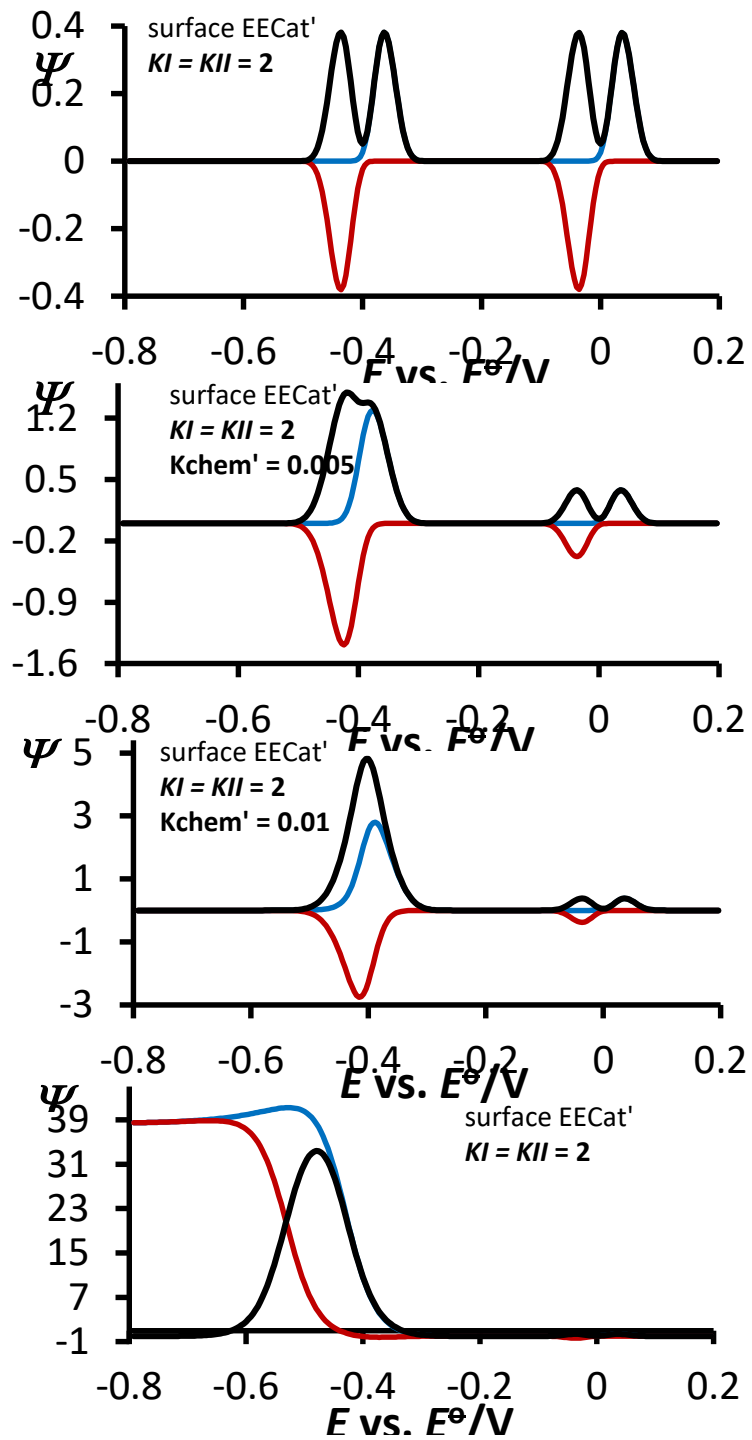


## Површинска EECrev

Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
ХЕМИСКАТА  
РЕАКЦИЈА  
кај  
МНОГУ БРЗА  
Електродна реакција



**Површинска  
EEScatalytic**  
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
РЕГЕНЕРАТИВНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
**ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
РЕГЕНЕРАТИВНАТА  
РЕАКЦИЈА**  
кај  
**УМЕРЕНО БРЗИ  
Електродни реакции**



**Површинска  
EEScatalytic**  
Двостепена  
електродна  
Реакција—спрегната  
Со  
ПОСЛЕДОВАТЕЛНА  
РЕГЕНЕРАТИВНА  
Хемиска РЕАКЦИЈА  
**ЕФЕКТ НА  
БРЗИНАТА НА  
РЕГЕНЕРАТИВНАТА  
РЕАКЦИЈА**  
кај  
**МНОГУ БРЗИ**  
Електродни реакции



**Е...супер е кај двостепени кога потенцијалите т.е.  
Енергиите на одвивање на првиот и вториот  
Чекор на размена на електрони помеѓу електродата и анализот  
се раздвоени најмалку 150 mV**

**...НО ШТО АКО ДВЕТЕ ЕЛЕКТРОНИ РЕАКЦИИ  
СЕ ОДВИВААТ НА ИСТ ПОТЕНЦИЈАЛ!!!!!!?????**

**...ТОГАШ СИТУАЦИЈА Е...**

**„RUMBBLE in the JUNGLE....или**

**„ХАВАРИЈА ТУТТА АПСОЛУТТА,,**



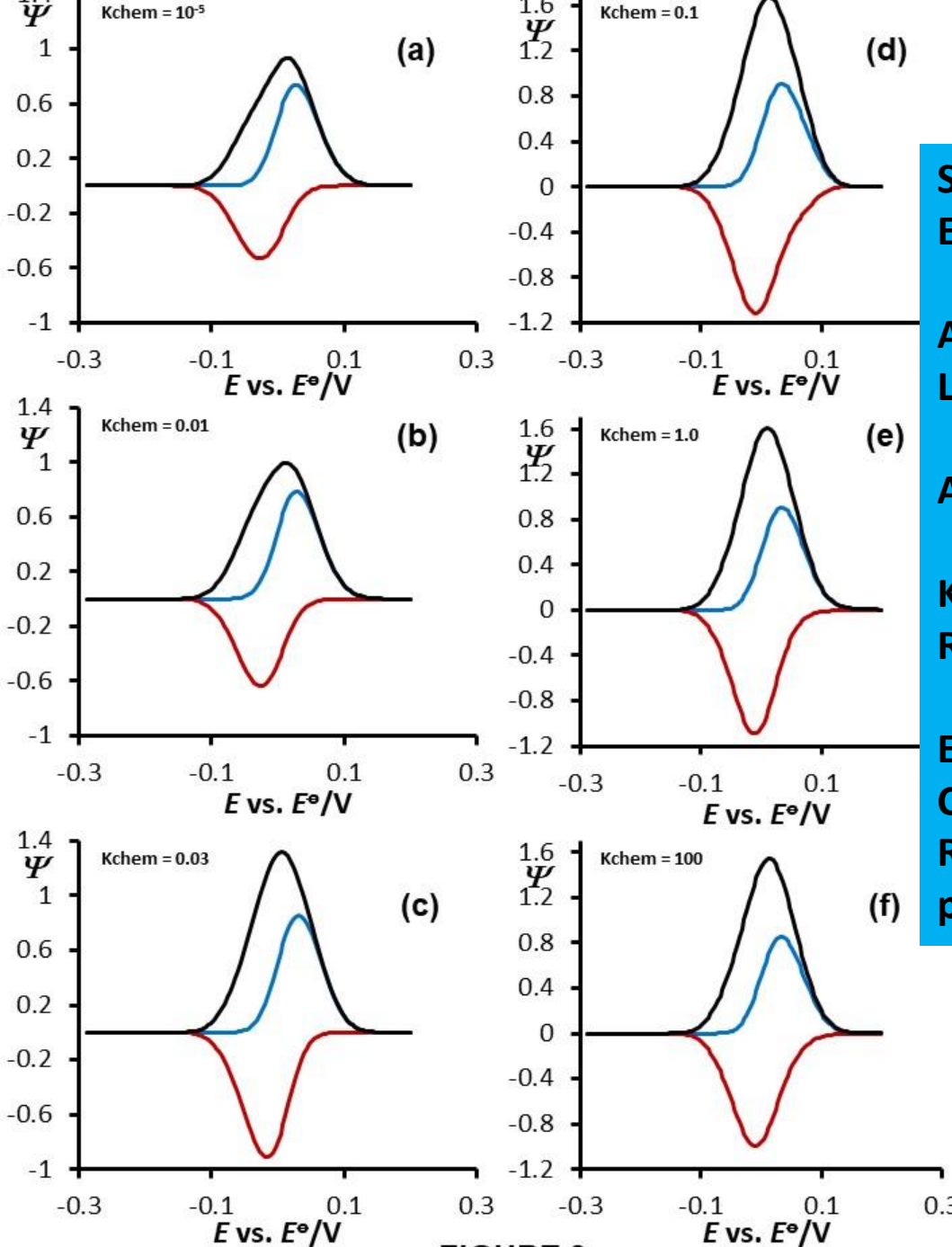


FIGURE 8

Surface  
EECirr  
At  $K_1 < K_2$   
Left  
And  
 $K_1 > K_2$   
Right  
Effect of  
Chemical  
Rate  
parameter

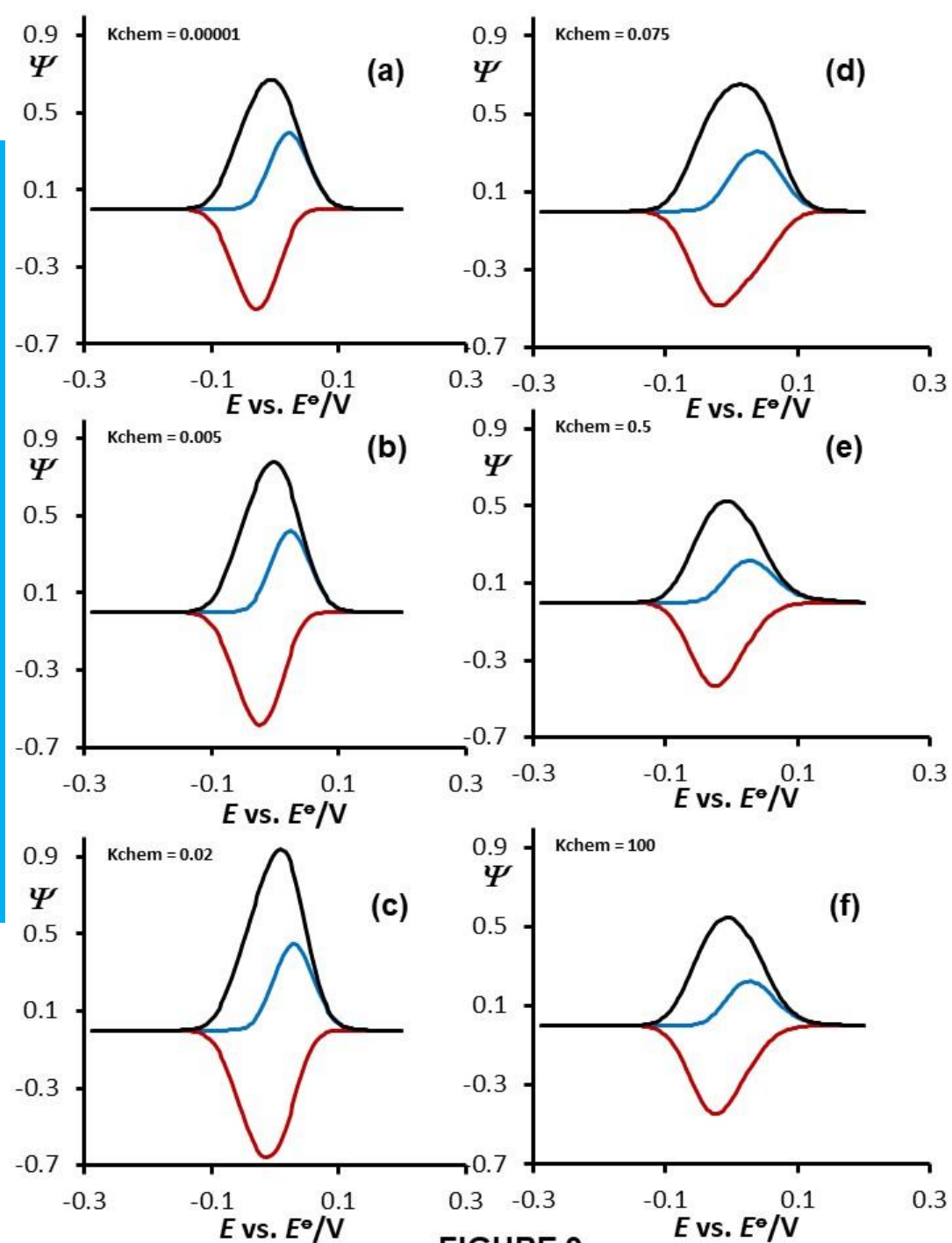


FIGURE 9

**1. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575**

**2. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem. 111 (2016) 100-108.**

**4. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 3229-3238.**

**5. V. Mirceski, D. Guziejewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.**

**6. V. Mirceski, D. Guziejewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.**

**8. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.**

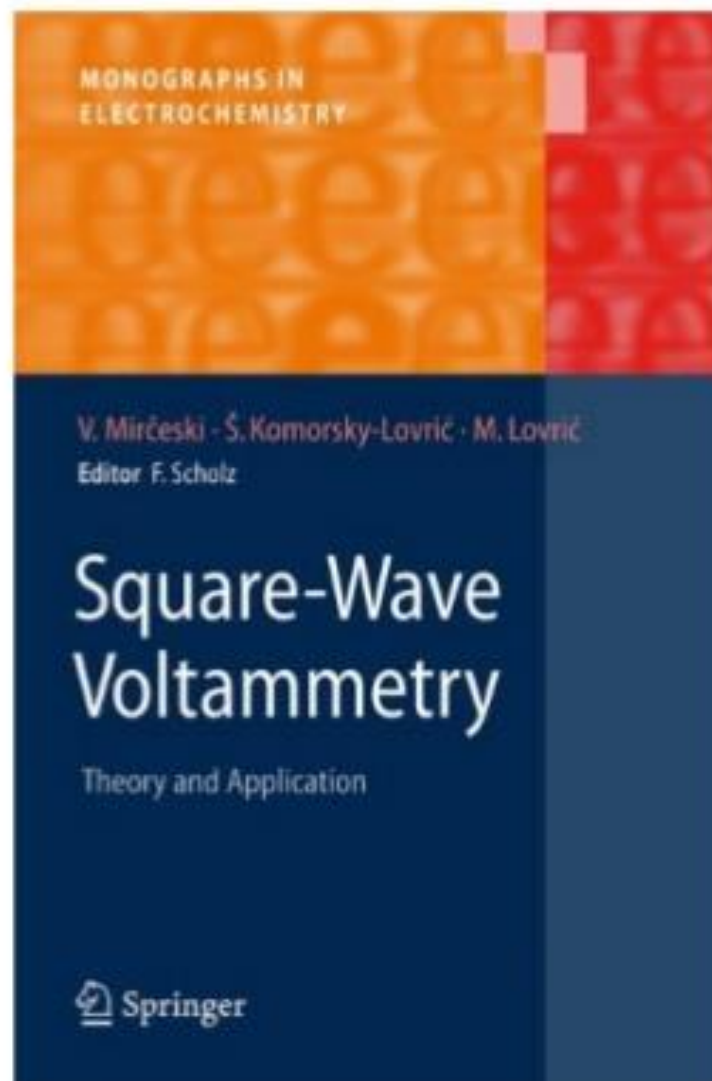
**9. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, Electroanal. 25 (2013) 2411–2422.**

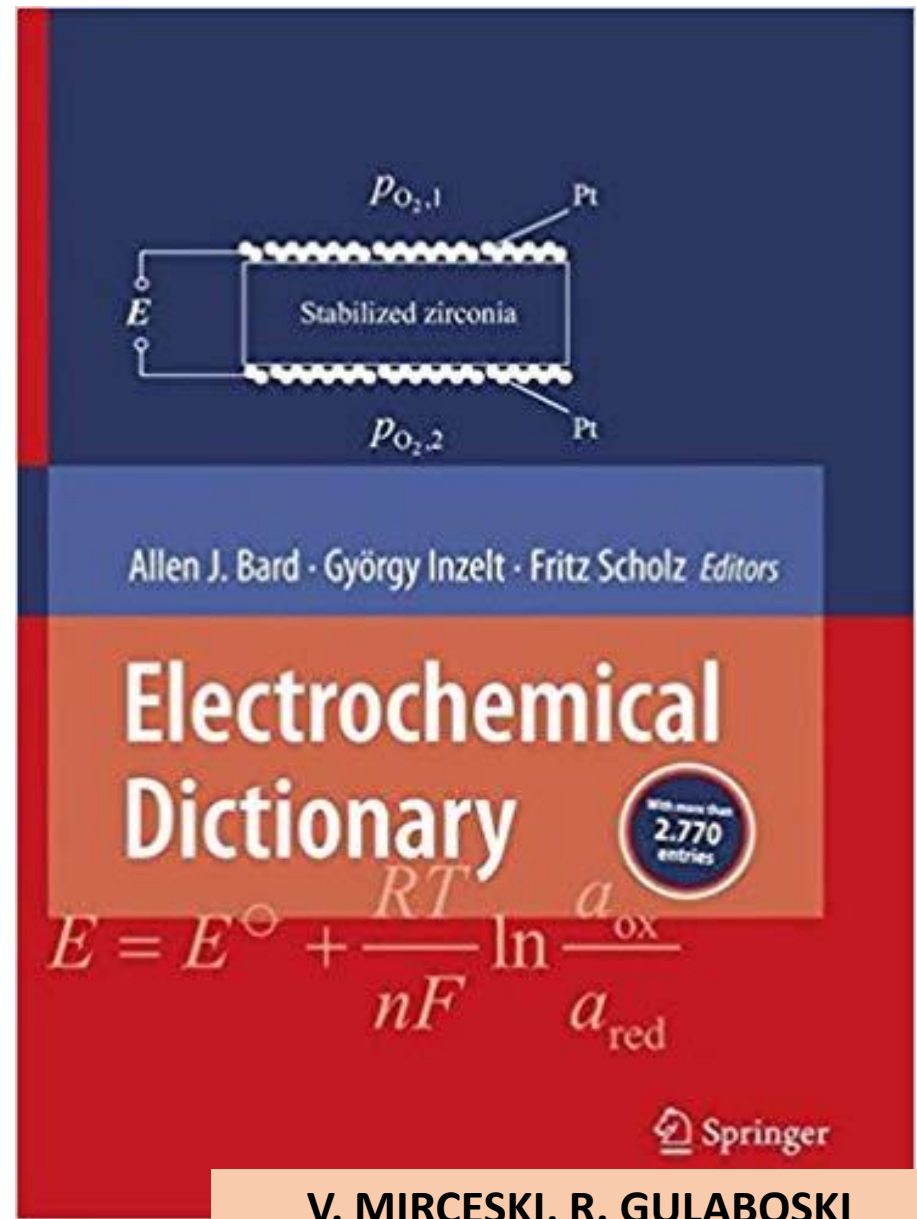
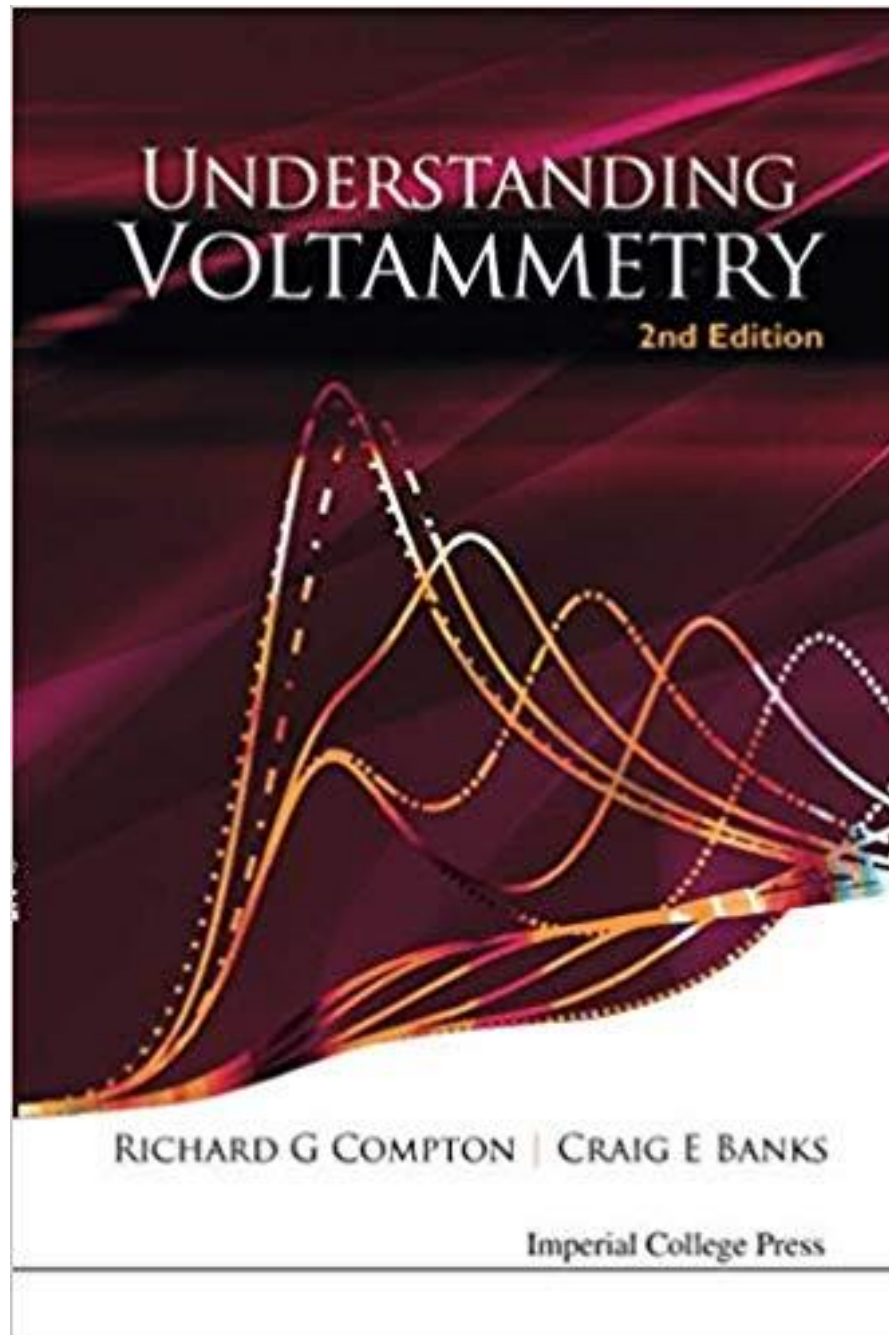
**10. R. Gulaboski, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasieka, H. H. Haeri, M. Stefova, J. Petreska Stanoeva, S. Mitrev, M. Hoth and R. Kappl, "Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers Sci. Reports, 3 (2013) 1-8.**



11. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* 13 (2001) 1326-1334.
12. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 18 (1999) 57-64.
13. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets* Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.
14. Gulaboski R. in *Electrochemical Dictionary*, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.
15. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, *Cell Calcium* 50 (2011) 407-423.
16. R. Compton, *Understanding Voltammetry*, 2012.
17. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and Application*, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)
18. Rubin Gulaboski, Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry, *Electroanalysis* 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
19. R. Gulaboski, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time-Independent Methodology to Access Michaelis-Menten Constant by Exploring Electrochemical-Catalytic Mechanism in Protein-Film Cyclic Staircase Voltammetry, *Croatica Chemica Acta* 91 (2018) <https://doi.org/10.5562/cca3383>
20. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 515-522.
22. R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F Silva, F. Quentel, M. L'Her and M. Lovrić, "A comparative study of the anion transfer kinetics across a water/nitrobenzene interface by means of electrochemical impedance spectroscopy and square-wave voltammetry at thin organic film-modified electrodes." *Langmuir* 22 (2006) 3404-3412.
23. R. Gulaboski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane." *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12549-12559.
24. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes." *Chem. Phys. Chem.*, 6 (2005) 1-13.
25. R. Gulaboski, V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovrić, "Square-Wave Voltammetry of Cathodic Stipping Reactions. Diagnostic Criteria, Redox Kinetic Measurements, and Analytical Applications", *Electroanal.* 16 (2004) 832-842.
26. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.
27. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "The surface catalytic mechanism: a comparative study with square-wave and staircase cyclic voltammetry", *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 157-165.

Square-Wave Voltammetry: Theory and Application (Monographs in Electrochemistry) [FREE]





V. MIRCESKI, R. GULABOSKI  
in ELECTROCHEMICAL DICTIONARY  
Fritz Scholz, 2015, SPRINGER





**Valentin-MKD, GER, POland**



**FRITZ, Scholz, GER,**



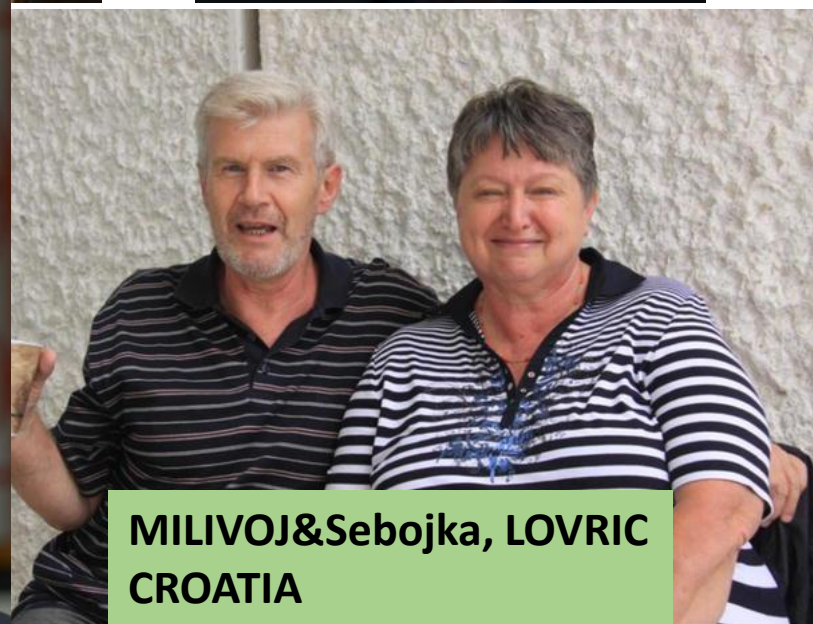
**MARKUS, HOTH, GER,**



**REINHARD, Kappl, GER,**



**IVAN, BOGESKI, GER,**



**MILIVOJ&Sebojka, LOVRIC  
CROATIA**



**Docent**

**Viktorija Maksimova**



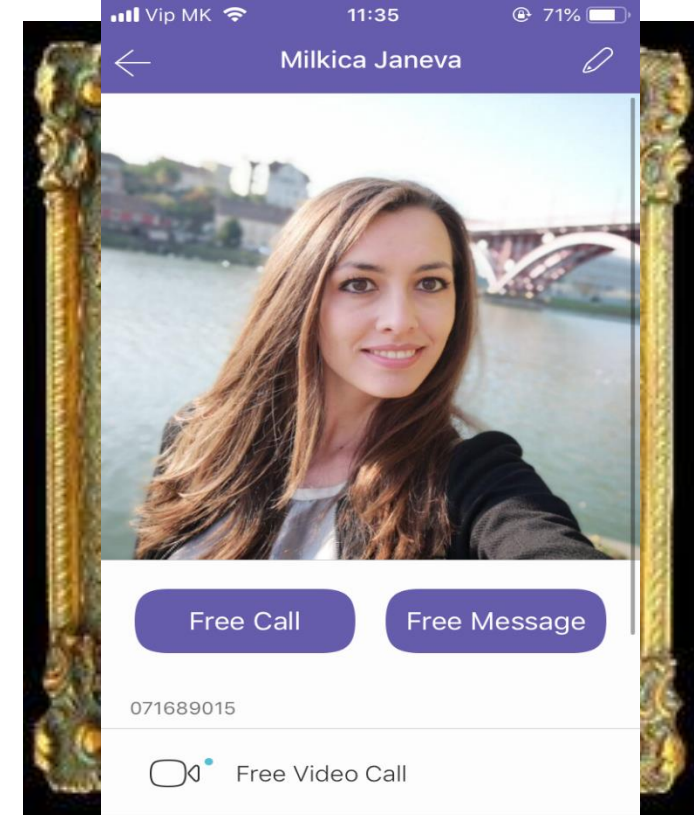
**Ass Msci**

**Sofija Petkovska**



**Ass MSci**

**Pavlinka kokoskarova**



**Ass Msci**

**MILKICA JANEVA**



**::::НАЈОМИЛЕН ДЕЛ ОД СИТЕ КОНГРЕСИ И  
СИТЕ СИМПОЗИУМИ И РАБОТИЛНИЦИ МИ Е**

**....КАФЕ ПАУЗАТА....**

**РУБИН ГУЛАБОСКИ**

